ÜBER DIE DARSTELLUNG EINES MOLYBDÄN (VI)-SÄURE-DIÄTHYLESTER-AMMONIAKATES UND SEINE HYDROLYSE IN GEGENWART VON AMMONIAK

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Adolf Nebelung

aus Essen

D 188

1966

Druck:

ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V.

DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE

1 Berlin 33, Garystr. 45

ÜBER DIE DARSTELLUNG EINES MOLYBDÄN (VI)-SÄURE-DIÄTHYLESTER-AMMONIAKATES UND SEINE HYDROLYSE IN GEGENWART VON AMMONIAK

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Adolf Nebelung

aus Essen

D 188

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

1. Gutachter: Professor Dr. K.F. Jahr

2. Gutachter: Professor Dr. W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 1. November 1965

Tag der Promotion: 18. FEB 1966

Die vorliegende Arbeit wurde von August 1962 bis Februar 1965 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Professor Dr. K.F.Jahr angefertigt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Karl Friedrich Jahr, möchte ich für die interessante Themenstellung und für die jederzeit gewährte Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sowie für viele Anregungen und Ratschläge herzlich danken.

Herrn Dr. Joachim Fuchs danke ich für seine moralische Unterstützung und für viele wertvolle Hinweise.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546527_0070

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	1
II. Problemstellung	4
III. Molybdän(VI)-oxiddichlorid	6
A. Darstellung	6
B. Analyse	9
1. Molybdänbestimmung	9
2. Chloridbestimmung	10
IV. Molybdän(VI)-säurediäthylester-Ammoniakat	11
A. Darstellung	12
B. Analyse	18
1. Molybdänbestimmung	18
2. Stickstoffbestimmung	19
3. Elementaranalyse	21
C. Molekulargewichtsbestimmung	22
1. Grundlagen	22
2. Ausführung	24
D. Schlußfolgerungen auf die Struktur des Molybdän(VI)-säurediäthylester-Ammoniakates und auf seinen Bildungsmechanismus	28
E. Eigenschaften der Ammoniakate	32
F. Vorversuche zur Darstellung von Molybdän(VI)-säurediäthylester	34
V. Hydrolyse des Molybdän(VI)-säurediäthylester-Ammoniakates	37
A. Einführung	37
B. Apparatur und Arbeitsvorschrift	38

Seite

1. Beschreibung der Apparatur 38

2. Durchführung 40

C. Hydrolyse in Gegenwart von Ammoniak 42

1. Die Salzfällung 42

2. Analysenergebnisse 45

D. Hydrolyse in Gegenwart eines Gemisches von Ammoniak und Ammoniumchlorid 52

1. Analysenergebnisse 53

E. Diskussion der Ergebnisse 57

VI. Zusammenfassung 64

VII. Tabellenanhang 68

VIII. Literaturverzeichnis 71

I. Einleitung

Das Oxid des sechswertigen Molybdäns ist amphoter, wobei seine sauren Eigenschaften stark überwiegen. Es tritt im stark alkalischen Bereich als Molybdatanion, MoO_4^{2-}, und im stark sauren als Dioxomolybdän(VI)-Kation, MoO_2^{2+}, auf. Der Übergang vom monomeren Molybdation zum hochkondensierten Molybdän(VI)-oxidhydrat, $MoO_3 \cdot xH_2O$, erfolgt nicht sprunghaft, sondern es treten in einem weiten pH-Bereich kondensierte Zwischenverbindungen (Isopolyanionen) auf. Bemerkenswert ist, daß sich der Kondensationsgrad dieser mehrkernigen komplexen Anionen mit sinkendem pH nicht kontinuierlich ändert, sondern bei konstanter Molybdationenkonzentration jeweils in größeren pH-Bereichen annähernd konstant bleibt.

Obwohl diese Kondensationsvorgänge bereits mit Hilfe verschiedenster physikalischer und chemischer Methoden eingehend untersucht worden sind, ist die Zusammensetzung der in Lösung vorliegenden Polymolybdationen zum Teil noch stark umstritten. Eine Aufklärung ihres Aufbaus gestaltet sich besonders dadurch schwierig, daß Molybdatlösungen desselben Säuregrades mehrere unterschiedlich kondensierte Polymolybdate enthalten. Erschwerend tritt ferner hinzu, daß der Kondensationsgrad der Polymolybdationen nicht nur von der H^+-Konzentration sondern auch von der Eigenkonzentration abhängig ist.

Als einziges Polymolybdation, dessen Struktur als gesichert gelten kann, ist das sogenannte Paramolybdation, $Mo_7O_{24}^{6-}$, anzusehen, das entsprechend der Gleichung

$$7\ MoO_4^{2-} + 8\ H^+ \rightleftharpoons Mo_7O_{24}^{6-} + 4\ H_2O$$

durch Zugabe von 8 Grammäquivalenten H^+ zu 7 Molen MoO_4^{2-} gebildet wird.+) Diese Auffassung ist durch zahlreiche physikalisch chemische Untersuchungen sichergestellt worden: u. a. von J.Byé[2] aufgrund potentiometrischer und salzkryoskopischer Messungen, von I.Lindqvist[1)3)] durch potentiometrische und spektralphotometrische Meßergebnisse und durch Röntgenstrukturanalyse eines aus wäßriger Lösung der Azidifikation 1,14 auskristallisierten $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, von G.Leuschke[4)] durch konduktometrische Titrationen an Molybdatlösungen mit Mineralsäure, durch kürzlich von K.Wegener[5)] ausgeführte salzkryoskopische Messungen an Isopolymolybdatlösungen verschiedener Azidifikation sowie von H.Schroth[6)] durch salzkryoskopische Untersuchung der zwischen Polymolybdationen und Orthotellursäure auftretenden Komplexverbindungen.

Völlig unklar ist die Natur der bei der Azidifikation 1,33 vorliegenden Isopolymolybdationen. Anhand von Diffusionsmessungen und konduktometrischen Titrationen schlossen G.Jander, K.F.Jahr und W.Heukeshoven[8)], daß das bei der Azidifikation 1,33 vorliegende Isopolymolybdation als sechsfach kondensiertes Teil-

---

+) Die Angabe der Zahl der Grammäquivalente H^+/MoO_4^{2-} wird nach einem Vorschlag von I.Lindqvist[1)] zur Charakterisierung des Zustandes wäßriger Polymolybdatlösungen verwendet und als Azidifikation bezeichnet; hier beträgt die Azidifikation also 1,14.

chen, $[H_2Mo_6O_{21}\cdot aq]^{4-}$, zu formulieren sei. Diese Anschauung wurde neuerdings von R.H.Saxena und G.P.Saxena[9] durch konduktometrische und potentiometrische Titrationen und von M.Dilla[10] durch Untersuchung der Komplexbildung zwischen Polymolybdaten und Orthotellursäure bestätigt.

Aufgrund der Untersuchungen von J.Byé[2] sind die in Lösungen der Azidifikation 1,33 befindlichen Polymolybdationen als $Mo_6O_{20}^{4-}$ zu formulieren; andere Autoren stellen bei dem Übergang von Molybdatlösungen der Azidifikation 1,14 zu solchen der Azidifikation 1,33 überhaupt keine Veränderung fest und machen somit keine Aussage über die Existenz eines neuen, anders kondensierten Teilchens. Insbesondere bestreitet I.Lindqvist[7] das Vorliegen von hexameren Polymolybdationen, da er ihre Existenz aus räumlichen Gründen für unwahrscheinlich hält. Die aus solchen Lösungen auskristallisierenden Polymolybdate sind nach seiner Ansicht durch gemeinsamen Einbau von Hepta- und Oktamolybdationen in dasselbe Kristallgitter entstanden.

Bezüglich der sogenannten Metamolybdationen, die bei der Azidifikation 1,50 vorliegen, werden hexamere, tetramere, oktamere und dodekamere Polymolybdationen bzw. ein konzentrationsabhängiges Polymerisationsgleichgewicht zwischen den letzten drei Teilchen diskutiert.

Die Untersuchungen an den aus diesen Lösungen auskristallisierten Polymolybdationen erstrecken sich neben wenigen röntgenstrukturanalytischen Bestimmungen bisher fast ausschließlich auf die Ermittlung ihres Base-Säure-Verhältnisses. Hierbei muß be-

rücksichtigt werden, daß die aus wäßrigen Lösungen isolierten Salze fast immer einen hohen Kristallwassergehalt besitzen. Da für die Strukturaufklärung von Polyionen die Kenntnis ihres Konstitutionswassergehaltes unbedingt notwendig ist, besteht dann die Aufgabe, mit Hilfe physikalischer oder physikalisch-chemischer Methoden eine Unterscheidung zwischen Konstitutions- und Kristallwasser zu treffen, was bei der Kompliziertheit der zu untersuchenden Systeme nur selten zu eindeutigen Ergebnissen führte.

II. Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, mit Hilfe der von K.F.Jahr und J.Fuchs[11] entwickelten Methode der Metallalkoxidhydrolyse den Konstitutionswassergehalt von Isopolymolybdaten zu bestimmen und Aussagen über deren Aufbau zu treffen.

Die Autoren stellten fest, daß die Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters in Gegenwart von Basen quantitativ zu wohldefinierten polyvanadinsauren Salzen führt, sofern man in einem Medium arbeitet, in dem diese Salze unlöslich sind. Der Kondensationsgrad der diesen Salzen zugrunde liegenden Polyvanadationen ist dabei abhängig vom pK-Wert der betreffenden Base, ebenso wie im wäßrigen Medium der Kondensationsgrad der Ionen einer Vanadatlösung vom pH-Wert abhängt.

Läßt man die Reaktionen mit Ester und Base im Überschuß in einem organischen Lösungsmittel ablaufen, das nur sehr wenig Wasser gelöst enthält, so bilden sich analog den Reaktionen im

wäßrigen Medium mit z.B. Ammoniak Metavanadate, deren Ionen den Kondensationsgrad 4 besitzen ($V_4O_{12}^{4-}$), und bei Verwendung schwächerer organischer Basen, z.B. Acridin, Salze der Dekavanadinsäure ($H_6V_{10}O_{28}$).

Der besondere Vorteil dieser eleganten Darstellungsmethode besteht darin, daß die unter diesen extremen Bedingungen gebildeten Salze stets kristallwasserfrei sind, und sie somit zur Bestimmung des Metall-Sauerstoff-Verhältnisses der ihnen zugrunde liegenden Isopolysäuren herangezogen werden können.

Hierbei muß jedoch berücksichtigt werden, daß die aufgrund dieser Methode erhaltenen Formeln Mindestformulierungen darstellen, die Moleküle also ebenso ein ganzzahliges Vielfaches der ermittelten Größe besitzen können. Zur Beurteilung der tatsächlichen Ionengröße müssen aus diesem Grunde die Resultate verschiedenster Untersuchungsmethoden, die sich mit Ionengewichtsbestimmung in wäßriger Lösung befassen, herangezogen und mit den Ergebnissen der Esterhydrolysemethode kombiniert werden.

Als Ausgansprodukt für die beabsichtigten Hydrolyseversuche wird ein in organischen Lösungsmitteln löslicher Molybdän(VI)-säureester benötigt, dessen Darstellung ebenfalls zum Gegenstand dieser Arbeit gemacht wird.

III. Molybdän(VI)-oxiddichlorid

A. Darstellung

Das als Ausgangsprodukt für die Darstellung eines Molybdän-(VI)-säurediesters verwendete Molybdän(VI)-oxiddichlorid, MoO_2Cl_2, wurde mit geringer Abwandlung nach einem Verfahren von W.Püttbach[12] in der folgenden Apparatur (Abbildung 1) hergestellt. Molybdän(VI)-oxid wurde mit Aktivkohle intensiv vermengt, und das Gemisch in das Reaktionsrohr A gebracht. Beim Aufheizen des Röhrenofens R wurde durch das Reaktionsrohr trockener Stickstoff geleitet, um

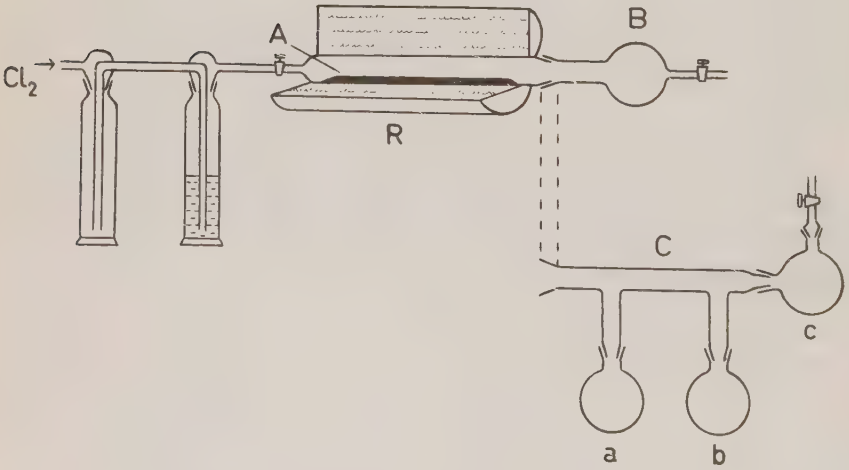


Abbildung 1

restliches Wasser, welches trotz Trocknung über Phosphorpentoxid noch vom Molybdän(VI)-oxid und besonders von der stark oberflächenaktiven Aktivkohle festgehalten wurde, in ein Auffangrohr B zu treiben. Anschließend wurde das Gemisch in ruhender Stickstoffatmosphäre bei 600° geglüht, wobei Reduktion des eingesetzten Molybdän(VI)-oxids zu Molybdän(IV)-oxid erfolgte:

$$2\ MoO_3 + C \longrightarrow 2\ MoO_2 + CO_2$$

Das gebildete Molybdän(IV)-oxid ist Chlor gegenüber bedeutend reaktiver als das Molybdän(VI)-oxid, so daß die anschließende Chlorierung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur durchgeführt werden kann, was den Vorteil hat, daß die Bildung niederwertiger Chloride und Oxidchloride völlig ausgeschlossen wird. Die Stickstoffatmosphäre verhindert eine Reoxydation des Molybdän(IV)-oxides, die bei Anwesenheit von Luftsauerstoff bereits bei 500° einsetzt.

Nach Abkühlen der Apparatur auf 400° wurde das Auffangrohr mit dem Sublimationsteil C ausgewechselt und Chlorgas durch das Reaktionsrohr geleitet, worauf die folgende Reaktion eintrat:

$$MoO_2 + Cl_2 \longrightarrow MoO_2Cl_2$$

Die Geschwindigkeit des Gases wurde so reguliert, daß die nach der Bildung des Molybdän(VI)-oxiddichlorides sofort einsetzende Sublimation stetig, aber nicht zu schnell, ablief, und das anfallende Reaktionsprodukt bequem in die Auffangkolben eingebracht werden konnte. Dabei wurde das Chlorid aus dem Reaktionsrohr

größtenteils in die erste Vorlage a, zum geringen Teil in die zweite Vorlage b und nur ganz wenig in c sublimiert. Wenn alles Molybdän(IV)-oxid umgesetzt war, wurden nach Abstellen des Ofens unter einem gelinden Stickstoffstrom die drei Vorlagen abgenommen. Eine nochmalige Sublimation des gelblich weißen, sich in unregelmäßigen Flächen und moosähnlichen langen Verzweigungen abscheidenden Molybdän(VI)-oxiddichlorids erübrigte sich, da das Produkt schon von hoher Reinheit war.

Besonders wichtig bei dieser Darstellungsmethode war eine intensive Durchmischung von Aktivkohle und Molybdän(VI)-oxid, da sonst bald nach Eintritt des Chlorgases rote Dämpfe auftraten, die sich als braunrotes, kristallines Produkt in der Vorlage c niederschlugen, wobei es sich offensichtlich um Reduktionsprodukte wie $MoCl_4$ und (oder) $MoOCl_3$ handelte.

Daneben wurde noch zur Darstellung von Molybdän(VI)-oxiddichlorid die Umsetzung von Molybdän(VI)-oxid mit Tetrachlorkohlenstoff in der Dampfphase bei 300° in einer von H.Funk und W.Weiß[18] entwickelten Apparatur versucht. Dieses Verfahren wurde jedoch nicht weiter verfolgt, da hierbei regelmäßig eine teilweise Reduktion des eingesetzten Molybdän(VI)-oxids eintrat. Dies machte eine Trennung der niederwertigen Chloride und Oxidchloride vom Molybdän(VI)-oxiddichlorid durch mehrfache Sublimation in einer gesonderten Apparatur erforderlich, was mit einem hohen Ausbuteverlust verbunden war.

B. Analyse

1. Molybdänbestimmung

Zur Analyse des Molybdän(VI)-oxiddichlorids wurden 2,7995g der Substanz in einen Kolben sublimiert und dann durch Kalilauge, die durch ein Gärröhrchen in den Kolben gegossen wurde, hydrolysiert. Der Inhalt des Zersetzungskolbens wurde nach Beendigung der Reaktion in einen Meßkolben (500 ml) überführt, und für die Bestimmung des Molybdäns und Chlorids jeweils ein aliquoter Teil entnommen.

Der Molybdängehalt wurde nach der Methode von G.Balanescu[13] bestimmt. Hierzu wurde die gegen Methylrot neutralisierte Analysenlösung mit zwei Tropfen 2n Schwefelsäure angesäuert und mit ca. 10 ml 2n Ammoniumacetatlösung versetzt. Bei ca. 95° wurde dann unter Rühren tropfenweise eine 3%ige wäßrige Lösung von 8-Hydroxychinoliniumacetat bis zur deutlichen Gelbfärbung der Analysenlösung zugesetzt. Nach 5-10 Minuten wurde der gelbe Niederschlag noch heiß filtriert, mehrmals mit heißem Wasser gewaschen, 1 Stunde bei 130° getrocknet und als $(C_9H_6NO)_2MoO_2$ zur Auswaage gebracht.

Die Genauigkeit der benutzten gravimetrischen Analysenmethode wurde durch Testbestimmungen an Natriumorthomolybdat-dihydrat, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, überprüft; sie betrug ± 0,27%.

Die Einzelbestimmungen für das Molybdän(VI)-oxiddichlorid ergaben: 48,07%, 48,17%, 48,09% Mo

Mittelwert: 48,11% Mo

Theoretischer Wert: 48,25% Mo

2. Chloridbestimmung

Die Chloridbestimmung wurde nach der von H.Lux[14] angegebenen Vorschrift durchgeführt. Dazu wurde die Analysenlösung mit 2-3 ml halbkonzentrierter Salpetersäure, mit 40 ml 0,1n Silbernitratlösung, mit 2-3 ml Eisenalaunlösung und mit 1 ml Nitrobenzol versetzt. Nach kräftigem Schütteln der Lösung wurden die überschüssigen Ag^+-Ionen mit 0,1n Ammoniumrhodanidlösung zurücktitriert.

Es wurden drei Titrationen zur Titerstellung und drei weitere in der Weise ausgeführt, daß der vorgelegten Silbernitratlösung die der Zusammensetzung des Molybdän(VI)-oxiddichlorids entsprechende Menge Molybdän in Form von $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ zugegeben wurde, um festzustellen, ob die Chloridbestimmung nach der beschriebenen Methode durch die Anwesenheit von Molybdän gestört wird. Die Titrationsergebnisse (Tabelle I) zeigen, daß die Gegenwart von Molybdän keinen Einfluß auf die Analysenmethode hat.

Verbrauch n/10 SCN^-	
Titration in Abwesenheit von Mo	Titration in Gegenwart von Mo
24,82 ml	24,78 ml
24,78 ml	24,80 ml
24,80 ml	24,81 ml

Tabelle I

Zur Ermittlung des Chloridgehaltes des Molybdän(VI)-oxiddichlorids wurde aus der bereiteten Analysenlösung (vgl. Seite 9) jeweils ein aliquoter Teil entnommen. Die Einzelbestimmungen ergaben: 35,56%, 35,64%, 35,62% Cl

Mittelwert: 35,61% Cl

Theoretischer Wert: 35,70% Cl

Aus den vorstehenden Analysenergebnissen ergibt sich somit das Atomverhältnis Mo:Cl = 1:2,003.

IV. Molybdän(VI)-säurediäthylester-Ammoniakat

Über die Darstellung von Molybdän(VI)-säureestern existiert bisher erst eine Literaturangabe: H.Funk, E.Ebert und F.Modry[15] geben ohne ausführliche Versuchsbeschreibung eine Darstellungsweise an, derzufolge Molybdän(VI)-säureester durch Umsetzen von Molybdän(VI)-oxiddichlorid mit Alkoholen erhalten werden können. Eigene Versuche führten jedoch nicht zu den gewünschten Verbindungen, sondern es konnte auf diesem Wege nur ein Chloromolybdän(VI)-säureester erhalten werden (vgl. Kapitel F).

Versuche von H.Funk[16], Molybdän(VI)-säureester durch Einwirkung von Alkoholen auf Molybdän(V)-chlorid in Gegenwart von Pyridin herzustellen, wurden nicht verfolgt, da dieses Verfahren nach Angaben des Autors zu in organischen Lösungsmitteln unlöslichen und somit für die hier beabsichtigten Hydrolyseversuche ungeeigneten Produkten führt.

Wenn auch zur Darstellung von Metallsäureestern in der Li-

teratur zahlreiche Verfahren beschrieben werden, erscheint die im folgenden angewendete Methode von D.C.Bradley[17] in Anbetracht der erfolgreichen Darstellung der Alkoxide von Ti, Hf, Ce, Nb, Ta, Fe, U und Pu am zweckmäßigsten.

A. Darstellung

Vor Inbetriebnahme der in Abbildung 2 dargestellten Apparatur wurde das Reaktionsgefäß G, ein Vierhalskolben, unter Durchleiten von Stickstoff mit einem Teclubrenner ausgeglüht, um möglichst sämtliche Feuchtigkeit zu vertreiben. Damit in das Ableitungsrohr

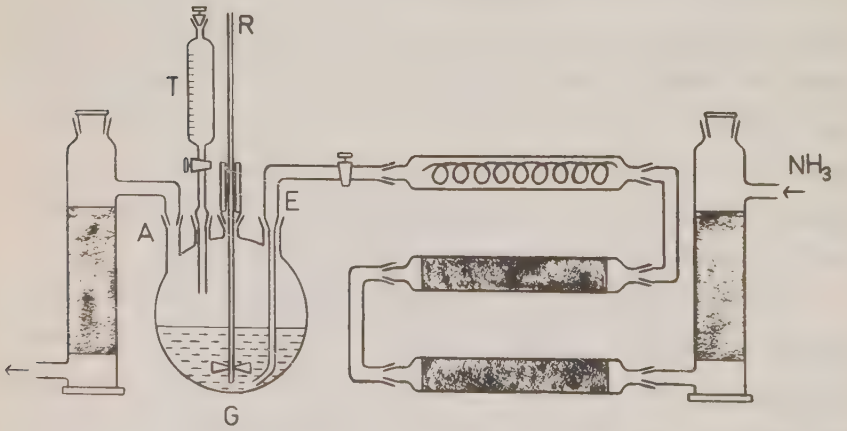


Abbildung 2

keine Luftfeuchtigkeit eindringen konnte, wurde hier ein mit Kaliumhydroxid gefüllter Trockenturm vorgeschaltet. In den Vierhalskolben (1 l) wurden das Molybdän(VI)-oxiddichlorid und zuvor über Phosphorpentoxid destilliertes und über Natriumdraht aufbewahrtes Benzol in schneller Folge eingebracht. Unter Rühren wurde der Suspension die berechnete Menge nach H.Lund und J. Bjerrum entwässerten Äthanols aus dem Tropftrichter T unter Eiswasserkühlung zugesetzt, worauf alles Molybdän(VI)-oxiddichlorid in Lösung ging. Die anfangs farblose Lösung färbte sich gegen Ende der Reaktion immer dunkelblau. Besonders sorgfältige Trocknung und äußerst geringe Eintropfgeschwindigkeit des Äthanols übten auf die Färbung, die auf eine durch Alkohol bewirkte Reduktion eines geringen Anteils des sechswertigen Molybdäns schließen läßt, keinen Einfluß aus. Um den durch die Umsetzung entstandenen Chlorwasserstoff abzufangen und die Bildung von Chloroestern zu vermeiden, wurde dann, ebenfalls unter Kühlung, durch das Einleitungsrohr E in mäßigem Strom trockenes Ammoniakgas eingeleitet, worauf sich nach kurzer Zeit ein weißer Niederschlag bildete. Zur Trocknung passierte das Ammoniakgas einen mit Kaliumhydroxid beschickten Trockenturm, zwei 50 cm lange und 3 cm weite mit Natronkalk gefüllte Rohre und anschließend ein drittes Rohr gleichen Ausmaßes, in dem sich blanker Natriumdraht befand. Das Einleiten wurde solange-später ohne Kühlung-fortgesetzt, bis die Lösung sich wieder über blau, dunkelgrün und lindgrün entfärbte.

Die schon ausgesprochene Vermutung, daß die Blaufärbung der Lösung auf eine teilweise Reduktion des Mo(VI) zurückzuführen

ist, scheint durch diese Beobachtung bestätigt zu werden. Das ammoniakalische Medium erniedrigt stark die Oxydationskraft des sechswertigen Molybdäns ebenso wie es in wäßriger Lösung der Fall ist, und ermöglicht es so, daß bereits reduziertes Molybdän - wahrscheinlich durch Sauerstoffspuren - wieder oxydiert wird.

Nach der Arbeitsvorschrift von D.C.Bradley wird dann das ausgefallene Ammoniumchlorid durch Druckfiltration abgetrennt, und der in Benzol lösliche Ester durch Abziehen des Lösungsmittels isoliert. Hier konnte nicht auf diese Weise verfahren werden, da das gebildete Reaktionsprodukt unter diesen Bedingungen ebenfalls in Benzol unlöslich ist und zusammen mit dem Ammoniumchlorid ausfällt. Mittels einer fraktionierten Kristallisation (vgl. Kapitel F) konnte keine Trennung der beiden Verbindungen herbeigeführt werden. Versuche ergaben jedoch, daß die gebildete Verbindung eine geringe Löslichkeit in Benzol bei 70-75° besitzt, während das Ammoniumchlorid auch bei dieser Temperatur praktisch unlöslich ist. Aufgrund dieses Befundes konnte mit Hilfe der in Abbildung 3 dargestellten Apparatur[+)] das Reaktionsprodukt vom Ammoniumchlorid durch Extraktion mit heißem, trockenen Benzol abgetrennt werden.

[+)] Eine ebenfalls entwickelte kontinuierlich arbeitende Apparatur konnte trotz großer Extraktionswirkung keine Anwendung finden, da sich das extrahierte Produkt in siedendem Benzol innerhalb weniger Minuten unter Bildung von Kohlenstoff zersetzte.

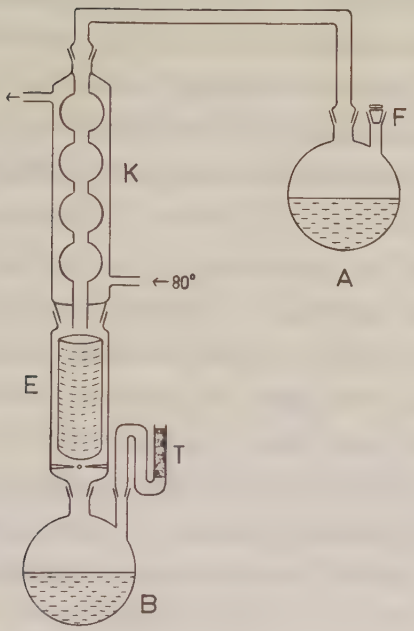


Abbildung 3

Zur Extraktion wurde über Phosphorpentoxid destilliertes und über Natriumdraht getrocknetes Benzol aus einem Zweihalskolben A (2 l) durch einen mittels eines Thermostaten auf 80° aufgeheizten Kugelkühler K auf das in die Extraktionshülse E eingebrachte Gemisch destilliert. Die Extraktionshülsen (Inhalt 120 cm^3, Firma Macherey, Nagel & Co, Düren) wurden vor der Verwendung im Vakuumtrockenschrank bei 150° und 3 mm Hg innerhalb eines Tages vom adsorbierten Wasser befreit. Nach Durchlaufen der Hülse sammelte sich das heiße Benzol mit der extrahierten Substanz in

einem Zweihalskolben B (1 l), der zum Druckausgleich mit einem mit Magnesiumperchlorat gefüllten Trockenrohr T versehen war. Bei Bedarf wurde durch die Öffnung F weiteres trockenes Benzol hinzugefügt und gegebenenfalls der gefüllte Kolben B, der zur Kristallisation des Extraktes in den Kühlschrank gestellt wurde, gegen einen anderen, gut getrockneten, ausgetauscht. Während der Extraktion färbte sich die Hülse nach einiger Zeit dunkelgrün, was darauf zurückzuführen ist, daß sich auch in diesem Fall ein Teil der Substanz zersetzte. Die Zersetzungsprodukte, die nicht extrahiert werden, verringern die Ausbeute merklich.

Nach ca. zwei Tagen hatte sich die Hauptmenge der extrahierten Substanz in farblosen, kugelförmigen Kristallen auf der gesamten inneren Kolbenwand abgeschieden; eine spontane Kristallisation wurde nur selten beobachtet. Das Kristallisat wurde durch Druckfiltration mit trockenem Stickstoff unter Verwendung der in Abbildung 4 gezeigten Brücke vom größten Teil des Benzols

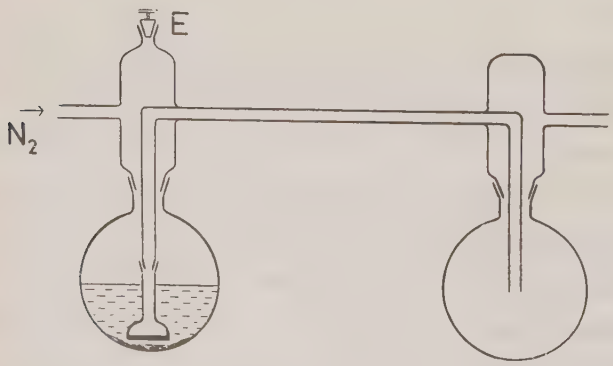


Abbildung 4

befreit und zweimal mit trockenem Benzol gewaschen, das durch die Öffnung E, ohne die Zuleitung des Stickstoffstroms völlig zu drosseln, eingeführt wurde. Anschließend wurde das restliche Extraktionsmittel bei Zimmertemperatur mit der Wasserstrahlpumpe, der ein mit Kaliumhydroxid beschicktes Trockenrohr vorgeschaltet war, abgezogen.

Versuche, geringe noch in Lösung befindliche Mengen des Reaktionsproduktes durch vorsichtiges Einengen des Filtrates mit Hilfe eines Vakuumrotationsverdampfers zu gewinnen, schlugen fehl, weil sich die Lösung alsbald über grüne Farbtönungen hinweg tiefblau färbte. In der Annahme, daß es sich auch hierbei um einen leicht rückgängig zu machenden Reduktionsprozeß handelte, wurde in diese Lösung mehrere Stunden trockenes Ammoniakgas eingeleitet, was jedoch keine Entfärbung oder Aufhellung zur Folge hatte.

Vorversuche ergaben, daß die auf diesem Wege isolierte Substanz merkliche Mengen Ammoniak enthielt. Da eine Prüfung auf Anwesenheit von Chlorionen eindeutig negativ verlief, wurde vermutet, daß das Ammoniak von der Verbindung adsorptiv festgehalten wurde. Die Entfernung des Ammoniaks schien besonders deshalb wichtig, weil die beabsichtigten Hydrolyseversuche in Gegenwart verschieden starker Basen durchgeführt werden sollen. Zu diesem Zweck wurde die Substanz in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure als Absorptionsmittel für mehrere Tage einem Ölpumpenvakuum ausgesetzt, ohne daß eine Abnahme des Ammoniakgehaltes festgestellt werden konnte. Ebenso wurde durch Umkristallisation in 30-40° warmem Äthanol keine Verringerung des

Ammoniakgehaltes erreicht. Ferner wurde versucht, das Ammoniak durch eine andere ebenfalls leicht adsorbierbare Substanz, die jedoch bei den folgenden Hydrolyseversuchen nicht als störendes Kation auftreten kann, zu ersetzen. Demzufolge wurde eine äthanolische Lösung des Reaktionsproduktes, der ein sehr großer Überschuß von wasserfreiem Dioxan zugesetzt war, vorsichtig im Vakuumrotationsverdampfer bei 3 mm Hg eingeengt, in der Annahme, daß das flüchtigere Ammoniak abgezogen und das Dioxan an seine Stelle treten würde. Doch auch dieser Versuch verlief ergebnislos.

Das Resultat dieser Untersuchungen gibt zur Vermutung Anlaß, daß das Ammoniak einen festen Bestandteil des Reaktionsproduktes darstellt. Folglich wurden zur Analyse der Verbindung nicht nur eine Molybdän- und eine C-, H-, sondern auch eine Stickstoffbestimmung durchgeführt; denn wenn für Stickstoff unter Verwendung verschiedener Versuchsansätze reproduzierbare Analysenwerte erhalten werden, kann mit Sicherheit eine Adsorption ausgeschlossen werden.

B. Analyse

1. Molybdänbestimmung

Zur Molybdänbestimmung nach der auf Seite 9 beschriebenen Methode wurden aus zwei verschiedenen Versuchsansätzen einmal 74,20 mg und zum anderen 78,09 mg des Reaktionsproduktes in zwei Meßkolben bis zu je 100 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt, und jeweils ein aliquoter Teil dieser Lösungen zur Ana-

lyse verwendet. Die Bestimmungen ergaben folgende Werte für den Molybdängehalt:

Ansatz I: 41,72%, 41,51%, 41,59% Mo

Ansatz II: 41,62%, 41,65%, 41,63% Mo

Mittelwert: 41,62% Mo

2. Stickstoffbestimmung

Der Stickstoffgehalt wurde in Anlehnung an ein von M.Kohler[19] ausgearbeitetes Verfahren durch Fällung des Ammoniumions mittels Natriumtetraphenylborat bestimmt. In der zu analysierenden Lösung wurde durch Zugabe von 4%iger Salzsäure ein pH von 2,5 eingestellt. Die Fällung erfolgte im Eisbad mit ebenfalls auf 0° gekühlter 1%iger Lösung von Kalignost, die tropfenweise unter Rühren innerhalb ca. 15 Minuten zugesetzt wurde (etwa 1/3 Reagenzüberschuß). Das ausgefallene Ammoniumtetraphenylborat wurde durch einen Glasfiltertiegel (G_4) filtriert, viermal mit je 5 ml der zehnfach verdünnten Fällungslösung und anschließend mit je 2 ml destilliertem Wasser gewaschen und eine Stunde bei 110° getrocknet.

Zur Prüfung der Genauigkeit dieser Analysenmethode und des Einflusses von Molybdän wurden Testversuche mit reinem, über Phosphorpentoxid getrockneten Ammoniumchlorid ausgeführt, dem $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ im Verhältnis 2:3 zugesetzt war (vgl. Tabelle II). $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ konnte nicht als Testsubstanz verwendet werden, da das käufliche Produkt (p.a., Firma Merck) nach dem Trocknen über Phosphorpentoxid im Exsikkator nicht als definiertes Tetrahydrat vorlag, was auf Kristallwasser- und (oder) Ammoniakabgabe zurückgeführt werden muß.

NH_4 in mg		Fehler	
eingesetzt	gefunden	in mg	relativ %
10,65	10,67	+ 0,02	+ 0,19
10,65	10,67	+ 0,02	+ 0,19
10,65	10,64	- 0,01	- 0,10
7,99	8,00	+ 0,01	+ 0,12
7,99	7,98	- 0,01	- 0,12
7,99	7,98	- 0,01	- 0,12
5,328	5,344	+ 0,016	+ 0,30
5,328	5,317	- 0,011	- 0,20
5,328	5,315	- 0,013	- 0,25

Tabelle II

Die Ergebnisse der Kontrollbestimmungen ergaben eine mittlere Abweichung von ± 0,18%.

Zur Ermittlung des Stickstoffgehaltes wurden aus zwei verschiedenen Versuchsansätzen einmal 537,13 mg und zum anderen 502,45 mg der isolierten Verbindung in jeweils einem Meßkolben zu je 100 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt, und für die einzelnen Bestimmungen ein aliquoter Teil entnommen. Die Analysenwerte für den Stickstoffgehalt betrugen:

Ansatz I: 4,50%, 4,44% N

Ansatz II: 4,48%, 4,51% N

Die nach der Methode von Dumas[+)] durchgeführte Stickstoffbestimmung eines weiteren Versuchsansatzes ergab:

Ansatz III: 4,51% N

Der Mittelwert aller Stickstoffbestimmungen betrug:

4,48% N

3. Elementaranalyse[+)]

Die Elementaranalyse ergab:

20,12% C, 20,34% C

4,93% H, 5,04% H

Aus den vorstehenden Analysenergebnissen errechnet sich somit das Atomverhältnis Mo:C:N = 0,4338 : 1,6840 : 0,3199 bzw. 3 : 11,65 : 2,2; dies entspricht ungefähr einem ganzzahligen Verhältnis von:

Mo : C : N = 3 : 12 : 2

Die sehr gut reproduzierbaren Analysenwerte der Stickstoffbestimmung, die nach zwei Methoden aus verschiedenen Versuchsansätzen erhalten wurden, zeigen, daß der Ammoniakgehalt der Verbindung stöchiometrisch und somit nicht auf eine Adsorption zurückzuführen ist.

Unter Berücksichtigung des ermittelten Atomverhältnisses von Molybdän, Kohlenstoff und Stickstoff und der Untersuchungsergebnisse von D.C.Bradley, der aufgrund von ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol fand, daß fast alle bisher dargestellten Metallalkoxide mehrkernige Struktur besitzen, muß auch hier angenommen werden, daß die vorliegende Verbindung polymer ist. Zur Bestätigung dieser Annahme soll im folgenden

---

[+)] Diese Analysen (Seite 20/21) wurden im Mikrolaboratorium des Instituts für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin durchgeführt.

eine Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt werden, deren Ergebnis auch Rückschlüsse auf die Festigkeit des Ammoniakaduktes in Lösung zuläßt.

C. Molekulargewichtsbestimmung

Für die Molekulargewichtsbestimmung kommen als Lösungsmittel Äthanol oder Methanol in Frage, da die Verbindung nur in diesen beiden Alkoholen eine ausreichende Löslichkeit aufweist. Da die gelöste Substanz äußerst hydrolyseempfindlich ist, und sich schon bei geringen Wasserspuren ein Niederschlag bildete, muß bei der Bestimmung völliger Feuchtigkeitsausschluß gewährleistet sein. Diese Voraussetzungen zuzüglich einer eleganten Einfachheit in der Ausführung und einer ausreichenden Genauigkeit (± 1%) sind durch die nachstehend beschriebene Methode der isothermen Destillation von G.Barger und K.Rast[20] gegeben.

1. Grundlagen

Die Methode der isothermen Destillation beruht auf der Tatsache, daß von einer Lösung geringerer molarer Konzentration zu einer Lösung höherer molarer Konzentration solange Lösungsmittel überdestilliert, bis der Dampfdruck beider Lösungen gleich ist. Zur Bestimmung des Molekulargewichtes vergleicht man nun die Dampfdrücke zweier Lösungen, deren eine eine Vergleichssubstanz und deren andere die Verbindung mit unbekanntem Molekulargewicht enthält, auf die Weise, daß durch Gasräume getrennte

Tropfen der beiden Lösungen in alternierender Reihenfolge in dieselbe Kapillare gebracht werden (Abbildung 5, wobei V = Vergleichslösung und S = Lösung der zu untersuchenden Substanz). Der Gasraum zwischen den Tropfen sättigt sich mit dem Dampf des Lösungsmittels, und bei unterschiedlichen Dampfdrücken der beiden Lösungen findet solange eine isotherme Destillation statt, bis ein Konzentrationsausgleich erreicht ist. Mit der Destillation ist eine wechselseitige Änderung der Größe der Tropfen verbunden, die mit Hilfe eines Okularmikrometers verfolgt wird. Während die Konzentration der Substanz, deren Molekulargewicht bestimmt werden soll, konstant gehalten wird, wird die Konzentration der Vergleichssubstanz in der Weise geändert, daß der Unterschied im Dampfdruck der beiden Lösungen immer geringer wird, und die Richtung der Destillation sich schließlich umkehrt, da nur in den seltensten Fällen ein Zustand gleichen osmotischen Drucks beider Lösungen erreicht werden kann. Auf diesem Wege wird man also nach mehreren Versuchen zwei Lösungen der Vergleichssubstanz finden, zwischen deren Molekularkonzentrationen die der zu bestimmenden Lösung liegt.

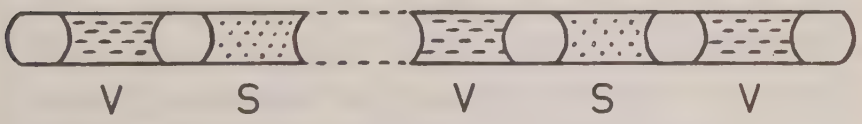


Abbildung 5

2. Ausführung

Als Vergleichssubstanz wurde das in Benzol leicht lösliche Benzophenon (M=182,223) gewählt. Hiervon wurden einmal 246,60 mg und zum anderen 146,28 mg in jeweils einem Meßkolben in 50 ml wasserfreiem Äthanol gelöst. Von den 50 ml Lösung wurden jeweils 25 ml entnommen, die wiederum mit entwässertem Äthanol in einem Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt wurden. Diese Manipulation wurde noch mehrmals wiederholt, und auf diese Weise eine Verdünnungsreihe erhalten, die nach Bedarf beliebig fortgesetzt werden konnte. Ferner wurden 115,12 mg des Reaktionsproduktes in einem Meßkolben in 50 ml absolutem Äthanol gelöst. Das Füllen der zuvor im Trockenschrank bei 180° getrockneten und anschließend im Exsikkator über Phosphorpentoxid aufbewahrten Kapillaren (Länge 12 cm, Innendurchmesser 1,0 mm), erfolgte in einer Glove-Box, die durch vorgetrockneten Stickstoff und Einstellen einer Schale mit Phosphorpentoxid feuchtigkeitsfrei gemacht war. Durch Eintauchen der Kapillare in die Vergleichslösung wurde nun aufgrund der Kapillarkräfte eine ausreichende Flüssigkeitsmenge in das Röhrchen gesaugt. Dann wurde die Austrittsöffnung der Kapillare mit dem Finger verschlossen, das Röhrchen in die Waagerechte gebracht und der Finger kurz zum Einlassen des Gases entfernt. Diese Gasmenge wurde so groß gewählt, daß bei dem nun folgenden Einlaß der zu untersuchenden Lösung eine Blase gebildet wurde, die ein Ineinanderfließen der beiden Lösungen verhindert. Nach einer weiteren Gasblase folgte wieder ein Tropfen derselben Vergleichslösung und so fort, bis die Kapillare gefüllt war. Die 1. Kapillare enthielt Tropfen der konzentriertesten Vergleichs-

lösung, die 2. der nächst niedrigeren Konzentration und die folgenden Kapillaren enthielten Tropfen, deren Konzentrationen sich im Sinne der bereiteten Verdünnungsreihe änderten. Nach abgeschlossener Füllung wurden die Röhrchen mit Plastillin luftdicht verschlossen, in einen konstant temperierten Raum (20°) gebracht, und nach zehn Minuten wurde die Tropfengröße mit einem Koordinaten-Meßmikroskop (Firma Ernst Leitz GmBH Wetzlar) ausgemessen. Die Differenzen der ersten und der letzten Messung, die nach Einstellen des Gleichgewichtes (72 Stunden) ausgeführt wurde, sind in der Tabelle III aufgeführt. Hierbei werden die Differenzen der Tropfen, die die untersuchte Substanz enthalten, mit E und die Tropfen der Vergleichslösung mit V gekennzeichnet; die Vorzeichen bedeuten die Zu- oder Abnahme der Tropfen.

Nr.	Benzophenon g/50 ml	ΔE	ΔV	ΔE	ΔV	ΔE	ΔV	ΔE
1	246,600	- 201	+ 266	- 199	+ 94	- 110	+ 55	- 32
2	146,280	- 604	+ 514	- 50	+ 53	- 55	+ 24	- 78
3	123,300	- 127	+ 103	- 76	+ 72	- 54	+ 37	- 58
4	73,140	- 31	+ 43	- 64	+ 12	- 48	+ 27	- 86
5	61,650	- 36	+ 42	- 40	+ 17	- 34	+ 8	- 59
6	36,570	- 8	+ 10	- 1	+ 16	- 9	+ 11	- 8
7	30,825	+ 2	- 7	+ 14	- 3	+ 28	- 4	+ 6
8	18,285	+ 12	- 30	+ 52	- 30	+ 48	- 31	+ 86
9	15,412	+ 24	- 57	+ 63	- 38	+ 75	- 49	+ 63
10	9,142	+ 50	- 22	+ 85	- 25	+ 56	- 61	+ 65

Tabelle III

Die Differenzwerte nahmen nicht immer kontinuierlich ab oder zu, da sie von der absoluten Größe der Tropfen und Gasblasen abhängig sind, und es nicht immer gelang, den Tropfen und Gasblasen gleiche Größe zu verleihen. Entscheidend ist jedoch nur, den Punkt zu finden, an dem eine Umkehr der Destillationsrichtung erfolgt, was sich in einem Vorzeichenwechsel der ΔE- bzw. ΔV-Werte äußert (vgl. Tabelle III, Nr.6 und 7).

Die Berechnung des Molekulargewichtes erfolgte unter Anwendung des idealen Gasgesetzes und Bildung des arithmetischen Mittels der aus den Lösungen 6 und 7 ermittelten Molekulargewichte, zwischen denen das Molekulargewicht der untersuchten Substanz liegen muß. In den nachstehenden Gleichungen kennzeichnen die Indices E Größen der untersuchten Verbindung und V die der Vergleichssubstanz:

$$\frac{p \cdot v}{R \cdot T} = n_E = n_V; \qquad \frac{m_E}{M_E} = \frac{m_V}{M_V}; \qquad M_E = \frac{M_V \cdot m_E}{m_V}$$

$$M_{E_1} = \frac{115,12 \cdot 182,223}{36,570} = 573,6$$

$$M_{E_2} = \frac{115,12 \cdot 182,223}{30,825} = 680,5$$

$$\text{Mittelwert} = \overline{M}_E = 627 \pm 47$$

Da infolge des relativ großen Konzentrationsunterschiedes die Werte der beiden ermittelten Molekulargewichte stark voneinander abweichen, wurden innerhalb des infrage kommenden Konzentrationsbereiches drei weitere Lösungen verschiedener Kon-

zentration vermessen. Dazu wurden 147,62 mg Benzophenon in einem Meßkolben in 50 ml absolutem Äthanol gelöst, und davon aus einer sorgfältig getrockneten Bürette, die mit einem mit Magnesiumperchlorat gefüllten Trockenrohr versehen war, jeweils 11,86 ml, 11,40 ml und 10,745 ml abgefüllt und mit entwässertem Äthanol auf ein Volumen von 50 ml gebracht. Um auch noch sehr kleine Differenzen mit Sicherheit erfassen zu können, wurden in diesem Fall die Tropfen der Lösungen etwa dreimal so groß gewählt wie bei der vorstehenden Bestimmung. Die zu den Volumina gehörenden Konzentrationen sowie ihre Meßergebnisse sind in der Tabelle IV aufgeführt.

Nr.	Benzophenon g/50 ml	ΔE	ΔV	ΔE	ΔV	ΔE	ΔV	ΔE
6a	35,015	-1189	+1099	- 67	+158	- 73	+523	-550
6b	33,660	- 94	+ 137	- 90	+226	-147	+ 91	- 43
6c	31,720	- 93	+ 184	-110	+ 86	-115	+163	-114

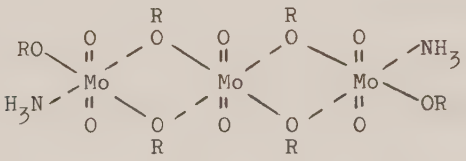
Tabelle IV

Anhand der aus Lösung 6c (Tabelle IV) und Lösung 7 (Tabelle III) ermittelten Molekulargewichte, 661,3 bzw. 680,5, ergibt sich nun für die untersuchte Substanz mit weit größerer Genauigkeit ein mittleres Molekulargewicht von 671 ± 10.

Aus dem Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung geht eindeutig hervor, daß die untersuchte Verbindung polymer und daß das Ammoniak in äthanolischer Lösung nicht abdissoziiert ist.

D. Schlußfolgerungen auf die Struktur des dargestellten Molybdän(VI)-säurediäthylester-Ammoniakates und auf seinen Bildungsmechanismus

Aufgrund der Analysenergebnisse und des ermittelten Molekulargewichtes wird angenommen, daß vornehmlich ein trimerer durch Ammoniak koordinativ abgesättigter Molybdän(VI)-säurediäthylester (III) folgender Struktur vorliegt:



III

Wie Tabelle V zeigt, stimmen die Analysenergebnisse (vgl. Seite 19 bzw. 20 bzw. 21) mit den theoretisch geforderten Werten für Verbindung III befriedigend überein.

Best.	theor.	analyt.
Mo	41,83%	41,62%
C	20,85%	20,23%
N	4,05%	4,48%
Mol-Gew.	688,23	671,00

Tabelle V

In Analogie zu den Befunden von D.C.Bradley bei der Darstellung von Metallalkoxiden wird als Primärprodukt der Reaktion von in Benzol suspendiertem Molybdän(VI)-oxiddichlorid mit Äthanol die Bildung eines in Benzol löslichen Chloromolybdän(VI)-säureäthylesters angenommen:

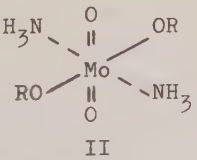
$$MoO_2Cl_2 + ROH \rightleftharpoons MoO_2(OR)Cl + HCl \qquad (1)$$

Durch Einleiten von Ammoniak in die klare Lösung wird der bei der vorstehenden Reaktion entstandene Chlorwasserstoff durch Bildung von in Benzol unlöslichem Ammoniumchlorid abgefangen, was zur Folge hat, daß sowohl das Gleichgewicht (1) als auch das folgende Gleichgewicht (2) praktisch völlig zur rechten Seite verschoben werden:

$$MoO_2(OR)Cl + ROH + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{I}}{MoO_2(OR)_2} + NH_4Cl \qquad (2)$$

In dem auf diese Weise gebildeten monomeren Molybdän(VI)-säurediäthylester (I) werden die freien Koordinationsstellen des Mo(VI) zunächst durch zwei Ammoniakmoleküle abgesättigt, und es bildet sich die Verbindung (II):

$$MoO_2(OR)_2 + 2\ NH_3 \longrightarrow$$

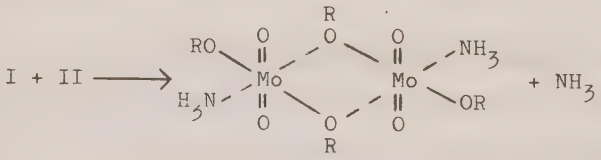


II

Die Fähigkeit von Atomen zur koordinativen Verbindungsbildung resultiert aus ihrer Elektronenanordnung, ihrer Elektronenaf-

finität und der Größe ihrer Atomradien. Die Stärke der Bindung ist von der Elektronegativität abhängig und erreicht eine große Festigkeit, wenn das Zentralatom auffüllbare d- oder f-Orbitale besitzt, wobei jedoch immer der Einfluß berücksichtigt werden muß, den die Bindungspartner des Elektronendonator- und des Elektronenakzeptoratoms auf deren Bindung ausüben.

Bisher sind nur sehr wenig Anlagerungskomplexe von Alkoxiden mit Donatormolekülen beobachtet worden. Im allgemeinen geht das Bestreben der Alkoxide dahin, das Zentralatom durch Bindung des Sauerstoffatoms einer in Nachbarschaft befindlichen Alkoxidgruppe eines anderen Alkoxidmoleküls koordinativ abzusättigen. Aus bisher ungeklärter Ursache ist die Bildung derartiger Autokomplexe anstelle von Verbindungen mit Donatormolekülen stark bevorzugt. In Übereinstimmung mit dieser Erfahrung polymerisiert das Zwischenprodukt II anschließend sowohl mit I als auch mit sich selbst nach einem Eliminierungsadditions-Mechanismus:



$$II + II \longrightarrow \left[MoO_2(OR)_2\right]_2(NH_3)_2 + 2\ NH_3$$

Hierbei entsteht durch den Austritt einer bzw. zweier Ammoniakmolekeln aus der Verbindung II intermediär ein koordinativ ungesättigtes Zwischenprodukt, welches dann über Alkoxidbrücken polymerisiert, so daß das Zentralatom seine Koordinationszahl aufrecht erhält.

Einen analogen Vorgang stellt die von B.P.Block[21] beschriebene Darstellung von aus Bis-(acetylacetonato)-diphenylphosphinato-amin-chrom(III), $[Cr(CH_3COCHCOCH_3)_2(OP(C_6H_5)_2O)(NH_3)]$, gebildetem polymerem μ-Diphenylphosphinato-bis-(acetylacetonato)-chrom(III), $[-Cr(CH_3COCHCOCH_3)_2-OP(C_6H_5)_2O-]_x$ dar, die ebenfalls unter Freisetzung von koordinativ gebundenem Ammoniak und anschließender Sauerstoffbrückenbindung verläuft.

Aufgrund des Ersatzes der endständigen Ammoniakmoleküle durch Alkoxidbrückenbindung resultiert demnach ein Kettenmechanismus, der zur Bildung mehrkerniger Verbindungen führt, in denen die freien Koordinationsstellen des Mo(VI) durch Ammoniakmolekeln abgesättigt werden:

$$n\ MoO_2(OR)_2(NH_3)_2 \longrightarrow [MoO_2(OR)_2]_n(NH_3)_2 + 2(n-1)\ NH_3 \qquad (3)$$

Ein Kettenabbruch erfolgt in diesem Fall durch die Ausfällung der bei zunehmender Polymerisation nicht mehr in Benzol löslichen Produkte, wobei bei geringen Löslichkeitsunterschieden mit dem Auftreten eines Gemisches von Polymeren gerechnet werden muß. Folglich lassen sich die Abweichungen der gefundenen Analysenwerte von den für die Verbindung III berechneten Werten durch die Annahme erklären, daß das isolierte Reaktionsprodukt Anteile an dimeren und tetrameren Molybdän(VI)-säurediäthylester-Ammoniakaten enthält, die nach dem gleichen Reaktionsschema entstanden sind. So besteht für ein angenommenes Gemisch aus dimeren (20%), trimeren (75%) und tetrameren (5%) Teilchen gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten, wie

aus Tabelle VI zu ersehen ist.

Best.	theor.	analyt.
Mo	41,22%	41,62%
C	20,79%	20,23%
N	4,38%	4,48%
Mol-Gew.	655,53	671,00

Tabelle VI

E. Eigenschaften der Ammoniakate

Die Ammoniakate sind kristallin, wie das folgende Diffraktogramm (Abbildung 6) zeigt.

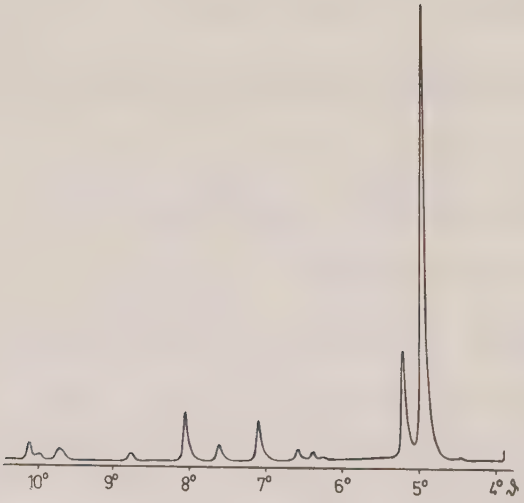


Abbildung 6

Das Gemisch löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol und nur schwer in n-Propyl- und tert.-Butylalkohol und wird nach längerem Rückflußkochen in Äthanol unlöslich, wobei das Auftreten von Ammoniakgas bemerkbar ist. Die abfiltrierten und mehrfach mit Alkohol gewaschenen Produkte enthalten kein Ammoniak mehr. Dieses Verhalten kann im Einklang mit dem diskutierten Reaktionsschema durch die Annahme erklärt werden, daß die aufgrund der geringen Löslichkeit der Ammoniakate in Benzol unterbrochene Polymerisation in siedendem Alkohol unter Bildung eines stickstofffreien hochpolymeren Produktes fortgesetzt wird, das wahrscheinlich mit der von H.Funk[16] dargestellten Verbindung identisch ist.

Die Ammoniakate lassen sich aus 30-40° warmem Äthanol umkristallisieren und sind in alkoholischen Lösungen lange Zeit haltbar, sofern diese unter Ausschluß von Tageslicht aufbewahrt werden. Unter Einfluß des Tageslichtes färbt sich die alkoholische Lösung schon nach wenigen Tagen rotbraun; aus solchen Lösungen scheidet sich nach ca. einer Woche ein dunkelbrauner Niederschlag ab. In kristallisierter Form färbt sich das Gemisch bei Einwirkung des Tageslichtes grünschwarz. Hiermit hergestellte äthanolische und auch wäßrige Lösungen sind ebenfalls grün gefärbt.

Anhand der Beobachtung, daß die Ammoniakate nach fünf bis sechs Monate langem Aufbewahren in einem abgeschlossenen, völlig feuchtigkeitsfreien Gefäß nur noch zu 4/5 in wasserfreiem Äthanol löslich waren, muß geschlossen werden, daß selbst im festen Zustand die Polymerisation der Ammoniakate in beschränk-

tem Maße solange weitergeht, bis entsprechend Gleichung (3) der Partialdruck des Ammoniakgases den Gleichgewichtsdruck erreicht hat.

Bei dem Versuch, die Ammoniakate von dem mit ausgefallenen Ammoniumchlorid möglicherweise durch Sublimation zu trennen, wurde festgestellt, daß sich das Gemisch bereits bei 70° und 2 mm Hg unter Bildung von Kohlenstoff zersetzt.

F. Vorversuche zur Darstellung eines Molybdän(VI)-säureesters

Da aus dem Hinweis von H.Funk[15] nicht ersichtlich ist, ob die Darstellung seines Molybdän(VI)-säureesters in Gegenwart oder Abwesenheit von Ammoniak erfolgte, wurde zunächst das Molybdän(VI)-oxiddichlorid sowohl in benzolischer Lösung mit Äthanol als auch in äthanolischer Lösung umgesetzt, das Einleiten von Ammoniakgas unterlassen und die erhaltenen, klaren Lösungen zur Isolierung des Reaktionsproduktes vorsichtig mit Hilfe eines Rotationsvakuumverdampfers eingeengt. Aus den schon nach kurzer Zeit tiefblau gefärbten Lösungen wurde eine ebenfalls blaufarbene, feste Verbindung gewonnen. Hieraus konnte durch Destillation im Ölpumpenvakuum, wobei sich ein beträchtlicher Teil des Produktes unter Bildung von Kohlenstoff zersetzte, ein hellgelbes Öl erhalten werden. Hierbei dürfte es sich, wie eingangs schon erwähnt, mit großer Wahrscheinlichkeit um den nach Gleichung (1) gebildeten Chloromolybdän(VI)-säureester handeln.

Alle weiteren Versuche wurden entsprechend der Darstellungsmethode von D.C.Bradley unter Zusatz von Ammoniakgas durchgeführt. Dabei bestand die Schwierigkeit fast ausschließlich in der Abtrennung des Reaktionsproduktes vom gleichzeitig ausgefallenen Ammoniumchlorid.

Da die Löslichkeit der Metallalkoxide wesentlich von der Art der Alkylgruppe beeinflußt wird, wurde zunächst versucht, löslichere Alkoxide herzustellen, indem das in Benzol suspendierte Molybdän(VI)-oxiddichlorid mit Methyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, tert.-Butyl- und Benzylalkohol umgesetzt wurde.

Bei dem Einsatz von tert.-Butylalkohol mußte die Darstellungsweise geringfügig geändert werden, da der durch die Primärreaktion entstehende Chlorwasserstoff (Gleichung (1)) mit dem zugesetzten Alkohol unter Bildung von tert.-Butylchlorid und Wasser reagiert. Diese störende Nebenreaktion konnte dadurch ausgeschaltet werden, daß das Molybdän(VI)-oxiddichlorid in kleinen Portionen in das bereits mit Ammoniakgas gesättigte Benzol, dem schon die berechnete Menge Alkohol zugesetzt war, zugegeben wurde.

Der Reaktionsverlauf war in allen Fällen der gleiche (mit Ausnahme des durch die Abänderung bedingten Unterschiedes bei Verwendung von tert.-Butylalkohol) und analog dem vorstehend beschriebenen. Es erfolgte stets vollständiger Umsatz des eingesetzten Molybdän(VI)-oxiddichlorids zu Chloroestern, was daraus ersichtlich ist, daß die Suspension nach erfolgtem Alkoholzusatz in eine klare Lösung überging. Beim Einleiten von Ammoniakgas wurden jedoch alle Reaktionsprodukte mit dem Ammoniumchlorid ausgefällt. Nachdem es nicht gelungen war, auf diese Weise in

Benzol lösliche Molybdän(VI)-säureester herzustellen, und Versuche ergeben hatten, daß das mit Äthanol erhaltene Reaktionsprodukt in Äthyl- und Methylalkohol löslich ist, wurden anstelle von Benzol die beiden Alkohole als Lösungsmittel verwendet. Unter intensiver Kühlung wurde das Molybdän(VI)-oxiddichlorid in kleinen Portionen dem wasserfreien Äthanol (bzw. Methanol), das sich nach beendetem Zusatz hellgelb gefärbt hatte, zugegeben. Die anschließende Isolierung der Verbindung von dem in den eingesetzten Alkoholen ebenfalls zum Teil löslichen Ammoniumchlorid durch fraktionierte Kristallisation führte zu keinem Ergebnis, da die Löslichkeitseigenschaften beider Substanzen sehr ähnlich sind.

Die Möglichkeit, eine andere Base anstelle von Ammoniak zu verwenden, wurde nicht ausgenutzt, da ihr keine Bedeutung beigemessen wurde; denn die bei Einsatz von organischen Basen (z.B. Pyridin) entstehenden Hydrochloride besitzen unter den hier angegebenen Bedingungen nur geringfügige Löslichkeitsunterschiede im Vergleich zum Ammoniumchlorid.

V. Hydrolyse des Molybdän(VI)-säurediäthylester-Ammoniakates

A. Einführung

Wie bereits in der Problemstellung am Beispiel des Orthovanadin(V)-säure-tert.-butylesters beschrieben, führt die Hydrolyse von in organischen Lösungsmitteln gelösten Metalloxiden durch geringe Wassermengen in Gegenwart von Basen zur Bildung von isopolysauren Salzen. Da die auf diese Weise dargestellten Salze erfahrungsgemäß immer kristallwasserfrei sind, können sie gut zur Bestimmung des Konstitutionswassergehaltes bzw. des Metall-Sauerstoff-Verhältnisses der ihnen zugrunde liegenden Isopolysäuren dienen. Eine einfache analytische Ermittlung ihres Gehaltes an saurem Oxid und basischem Oxid und Differenzbildung zu 100% erweist sich oft als undurchführbar, da hierzu die isolierte Verbindung völlig frei von Lösungsmitteln sein muß. Das läßt sich oft nur unter Bedingungen erreichen, die eine Veränderung in der Zusammensetzung der Substanz zu Folge haben. Außerdem wird die Konstitutionswasserbestimmung durch Differenzbildung bei relativ hochmolekularen Isopolyverbindungen zu ungenau, weil z.B. ein oder zwei Moleküle Wasser die Analysenwerte von Metalloxid und Basenoxid sehr wenig verändern. Aus diesem Grunde soll im folgenden nach einem Vorschlag von K.F.Jahr und J.Fuchs[11] das Metall-Sauerstoff-Verhältnis durch die bei der Hydrolyse verbrauchte Wassermenge bestimmt werden. Mit Hilfe des Metall-Sauerstoff- und des Base-Säure-Verhältnisses läßt sich die Zu-

sammensetzung des entstandenen polysauren Salzes exakt angeben.

Die Bestimmung wurde folglich so ausgeführt, daß einer wasserfreien Lösung des Molybdän(VI)-säurediäthylester-Ammoniakates, der eine zur Salzbildung ausreichende Menge Base zugesetzt war, eine abgemessene Menge eines organischen Lösungsmittels mit genau bekanntem Wassergehalt zugegeben wurde. Bei dieser Reaktion ist darauf zu achten, daß Ester und Base im Überschuß vorliegen und das Reaktionsmedium so gewählt ist, daß das gebildete Salz quantitativ ausfällt. Es wird abfiltriert, durch Waschen mit einem wasserfreien Lösungsmittel von anhaftenden Reagenzien befreit und analysiert. Für die Durchführung dieser Arbeitsgänge, die unter absolutem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit verlaufen müssen, erwies sich die von K.F.Jahr und J.Fuchs[22] für die Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln entwickelte Apparatur als besonders geeignet (Abbildung7).

B. Apparatur und Arbeitsvorschrift

1. Beschreibung der Apparatur

Das mit einem Kugelschliff und einer Fritte F_2 (G_4) versehene Reaktionsgefäß R und der mit diesem über den leicht beweglichen Kugelschliff verbundene Vorstoß St bilden das Kernstück der Apparatur. Aus der Vorratsflasche V_1 läßt sich die erforderliche Menge einer äthanolischen Lösung des Ammoniakates, in die im Bedarfsfalle zuvor trockenes Ammoniakgas eingeleitet war, über den Dreiwegehahn H_2 durch Druckfiltration (zur Abtrennung gering-

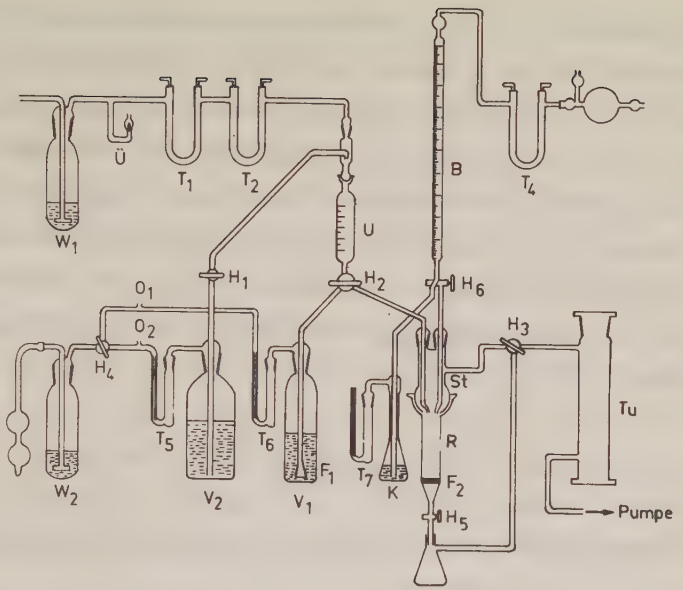


Abbildung 7

fügiger infolge von Wasserspuren ausgefällter Salzmengen) in das Reaktionsgefäß überführen. Die Zugabe einer abgemessenen Menge eines Lösungsmittels mit bekanntem Wassergehalt, daß sich im Meßkolben K befindet, erfolgt durch Ansaugen in die Bürette B und Einfließenlassen in das Reaktionsgefäß. Zum Waschen des auf der Filterplatte F_2 abfiltrierten Fällungsproduktes wird eine Waschflüssigkeit aus dem Vorratsgefäß V_2 über die Hähne H_1 und H_2 in das Reaktionsgefäß geleitet. Über den Dreiwegehahn H_2 kann ferner ein Stickstoffstrom durch das Reaktionsgefäß gesaugt werden, der zu seiner Trocknung eine Vorlage mit konzentrierter

Schwefelsäure W_1 und zwei mit Magnesiumperchlorat gefüllte Trockenrohre T_1 und T_2 passierte. Während der Benutzung steht die Apparatur unter einem gelinden Stickstoffüberdruck, der durch einen an der Vorlage W_1 angebrachten, mit Stickstoff gefüllten Luftballon erzeugt wird. Diese Einrichtung soll verhindern, daß durch die zahlreichen Schliffstellen Luftfeuchtigkeit in die Apparatur eintritt. Ein Ventil Ü sorgt für Druckausgleich, wenn bei bestimmten Operationen der auftretende Überdruck zu groß wird.

2. Durchführung

Die Darstellung und Reinigung der Salze wurde im einzelnen folgendermaßen durchgeführt:

Ein bei 180° getrocknetes und im Exsikkator über Phosphorpentoxid aufbewahrtes Reaktionsgefäß wird an den Vorstoß St angebracht, und nach entsprechender Einstellung der Hähne H_2 und H_3 mit einer Wasserstrahlpumpe ein durch W_1, T_1 und T_2 getrockneter Stickstoffstrom durch die Apparatur gesaugt, um die beim Anbringen des Reaktionsgefäßes eingedrungene Luftfeuchtigkeit zu entfernen. Nach Umstellen des Hahnes H_2 wird bei geöffnetem Hahn H_4 und verschlossener Öffnung O_1 mit Hilfe eines Handgebläses aus dem Vorratsgefäß V_1 eine bestimmte Menge der äthanolischen Ester-Ammoniak-Lösung in das graduierte Gefäß U gedrückt und nach Umstellen von H_2 in das Reaktionsgefäß eingelassen. An den Wandungen haftende Reste der Ester-Base-Lösung werden mit dem im Gefäß V_2 befindlichen wasserfreien Äther in das Reaktionsgefäß gespült, indem nach entsprechender Einstellung der Hähne

H_1 und H_4 und Verschließen der Öffnung O_2 das Handgebläse betätigt wird. Ferner kann auf diesem Wege weiterer Äther zum Reaktionsgemisch zugegeben werden, um die gebildeten Salze, die in Äthanol eine merkliche Löslichkeit besitzen (siehe Kapitel C), vollständig auszufällen. Durch Betätigen des Peleusballes wird aus dem Kolben K das wenig Wasser enthaltende organische Lösungsmittel in eine bis zum Hahn kalibrierte Bürette gesaugt und eine bestimmte Menge abgemessen. Nach Umstellen des Hahnes H_6 werden einige Tropfen zur Ester-Base-Lösung gegeben, und nach Eintreten einer Trübung des Reaktionsgemisches der Rest unter Schütteln des Gefäßes in rascher Tropfenfolge zugegeben. Nach ca. drei Minuten werden die noch in der Bürette befindlichen Lösungsreste mit Hilfe des Peleusballes in das Reaktionsgefäß gedrückt. Danach wird der Bürettenhahn geschlossen.

Die weißen Fällungsprodukte werden nach entsprechender Einstellung der Hähne H_5 und H_3 durch Inbetriebnahme der Wasserstrahlpumpe abfiltriert. Zur Prüfung auf Überschuß an Molybdän(VI)-säureester und Base werden dem Filtrat einige Tropfen wasserhaltigen Äthanols zugesetzt, worauf sich im Filtrat ein Niederschlag bilden muß. Die ausgefällten Salze werden mit einem Gemisch von Äthanol : Äther = 1 : 3 gewaschen. Der Äther wird aus V_2, wie schon beschrieben in das Reaktionsgefäß gebracht, während das wasserfreie Äthanol aus einer mit einem Trockenrohr (Magnesiumperchlorat) versehenen Bürette eingefüllt wird. Zur vollständigen Entfernung der noch an den ausgefällten Salzen haftenden Fremdstoffe wird dreimal mit dem Alkohol-Äther-Gemisch gewaschen, wobei als erstes der Äther in einem so kräftigen Strahl in das

Reaktionsgefäß eingelassen wird, daß eine feine Verteilung der durch das Absaugen aufgesprungenen, in größeren Bruchstücken vorliegenden Niederschlagsschicht eintritt. Anschließend wird noch einmal mit Äther gewaschen, und das Produkt durch Durchsaugen eines trockenen Stickstoffstromes vom Lösungsmittel befreit (ca. 10 Minuten). Nach erfolgtem Druckausgleich über eine der Wasserstrahlpumpe vorgeschaltete Woulffesche Flasche wird das Reaktionsgefäß abgenommen und durch ein trockenes ersetzt. Die Fällungsprodukte werden zur Bestimmung des Wasserverbrauches und Base-Säure-Verhältnisses in dem Reaktionsgefäß mit destilliertem Wasser gelöst oder zur Ermittlung der möglicherweise von der Substanz aufgenommenen Lösungsmittelmenge in Schliffwägegläschen überführt.

C. Hydrolyse in Gegenwart von Ammoniak

Da der verwendete Molybdän(VI)-säureester bereits Ammoniak gebunden enthält, und zu Beginn der Hydrolyseversuche nicht vorauszusehen ist, wie groß der pK-Wert einer eingesetzten Base sein muß, um ein ganz bestimmtes Polymolybdat zu erhalten, ist es naheliegend als erstes Ammoniak als Anhydrobase zu verwenden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse geben Auskunft, welche Basen weiterhin eingesetzt werden können.

1. Die Salzfällung

Bei der Bereitung der Reagenzlösung aus 20 g Molybdän(VI)-säurediäthylester-Ammoniakat in absolutem Äthanol und bei Sät-

tigen dieser Lösung mit trockenem Ammoniakgas fiel auf, daß hierbei keine Niederschlagsbildung auftrat. Dies ist erfahrungsgemäß bei der Verwendung anderer Metallalkoxide (z.B. der Elemente V, Nb, Ta) immer der Fall, da es praktisch unmöglich ist, die Gefäße völlig wasserfrei zu erhalten, und da der Ester so feuchtigkeitsempfindlich ist, daß auch die geringsten Wassermengen sofort verbraucht, und in Gegenwart einer Base die entsprechenden Salze ausgefällt werden. Da in diesem Falle überhaupt keine Salzabscheidung erfolgte, wurde angenommen, daß das gebildete Ammoniumpolymolybdat in Äthanol merklich löslich ist. Diese Vermutung wurde durch die Beobachtung bestätigt, daß bei der Verwendung von wäßrigem Äthanol als Fällungsreagenz, von dem 10 ml aus der Bürette B tropfenweise in die überschüssige Reagenzlösung gegeben wurden, 2 ml hinzugesetzt werden konnten, ohne daß eine Niederschlagsbildung eintrat. Ferner wurde festgestellt, daß an der Eintropfstelle stets eine Trübung auftrat, die aber beim Schütteln des Reaktionsgefäßes wieder verschwand. Wurde der in das Reaktionsgefäß überführten Ester-Base-Lösung das doppelte Volumen an Äther zugesetzt, so bildete sich schon vor Zugabe des wäßrigen Äthanols eine schwache Trübung, die sich bei Zufügen des ersten Tropfens der Fällungslösung sofort verstärkte. Wurden die Reaktionsprodukte dreimal mit absolutem Äthanol gewaschen, so hatten sie im Vergleich zu den dreimal mit einem Äthanol-Äther-Gemisch behandelten ca. 20% ihres Gewichtes verloren. Aus diesem Grunde wurde der im Gefäß V_1 befindlichen Reagenzlösung das doppelte Volumen Äther zugesetzt, was ebenfalls innerhalb der Bestimmungsapparatur durch Umstel-

len der Hähne H_1 und H_2, Schließen der Öffnung O_2 und Betätigen des Handgebläses erfolgte; dies führte erwartungsgemäß zur Ausfällung geringer gelöster Salzmengen. Da die Bestimmung des Wasserverbrauches in einem Medium durchgeführt werden muß, das die Reaktion Alkoxid + Base + Wasser $\longrightarrow$ Salz + Alkohol quantitativ zu Gunsten der Reaktionspartner der rechten Seite verlaufen läßt, wurde ferner als Fällungslösung wasserhaltiger Äther verwendet. Als Waschlösung, in der das Ester-Ammoniakat noch löslich, aber die ausgefällten Salze unlöslich sein mußten, erwies sich ein Äthanol-Äther-Gemisch im Verhältnis 1:3 am günstigsten.

Zur Bereitung der Fällungslösung wurden 3,45 mg Wasser in einen trockenen Kolben (1l) eingewogen. Um der großen Hygroskopizität völlig wasserfreien Äthers Rechnung zu tragen, wurde der über Natriumdraht getrocknete Äther über die in Abbildung 4 (Seite 16) gezeigte Brücke mit trockenem Stickstoff in den Kolben gedrückt. Der Wassergehalt des Äthers wurde von Zeit zu Zeit nach der Methode von Karl Fischer mit elektrometrischer Endpunktsanzeige (Dead-Stop-Verfahren) mittels eines Potentiometers (Firma Knick, Präzisions-pH-Meter ph 35) überprüft.

Nach Beendigung der Salzdarstellung wurde der den wäßrigen Äther enthaltende Kolben K abgenommen und verschlossen, um ein Verdampfen des Äthers, was bei anschließenden Messungen einen zu geringen Wasserverbrauch vortäuschen würde, zu vermeiden. An Stelle des abgenommenen Kolbens wurde ein leerer und frisch getrockneter Kolben angesetzt.

2. Analysenergebnisse

Da für die Bestimmung des Wasserverbrauches der gesamte Niederschlag erfaßt werden muß, wurde die im Reaktionsgefäß befindliche getrocknete Substanz in destilliertem Wasser gelöst, das Gefäß auf einen Wittschen Topf gesetzt und die Lösung quantitativ unter mehrmaligem Nachspülen in einen 100 ml Meßkolben gesaugt. Anschließend wurde die Lösung halbiert, und in der einen Hälfte der Ammonium- und in der anderen der Molybdängehalt ermittelt. Auf diese Weise konnte an ein und derselben Probe sowohl der Wasserverbrauch als auch das Verhältnis $(NH_4)_2O:MoO_3$ bestimmt werden. Die unter den diskutierten Bedingungen durchgeführten Versuche lieferten die in der Tabelle VII zusammengestellten Ergebnisse.

Menge Äther	Wassergehalt	Molybdän	Ammonium	$\frac{(NH_4)_2O}{MoO_3}$	Mole H_2O / g-Atom Mo
ml	mg	mg	mg		
10	34,53	129,52	20,70	0,4257	1,421
10	34,53	129,14	20,52	0,4231	1,425
10	34,53	129,06	20,66	0,4261	1,426
10	34,53	129,24	20,62	0,4249	1,424
10	34,53	128,28	20,76	0,4311	1,435
5	17,26	64,00	10,22	0,4249	1,438
5	17,26	64,16	10,24	0,4247	1,434
5	17,26	64,30	10,42	0,4316	1,431
5	17,26	64,64	10,48	0,4321	1,424
5	17,26	64,60	10,46	0,4315	1,424

Tabelle VII

Da bei Variation der eingesetzten Wassermenge (10 ml und 5 ml wäßriger Äther) keine unterschiedlichen Ergebnisse erhalten wurden, kann mit Sicherheit geschlossen werden, daß kein Gemisch, sondern ein einheitliches Produkt vorlag.

Aus den aufgeführten Analysenwerten ergibt sich für das dargestellte Salz ein durchschnittlicher Wasserverbrauch von 1,428 Molen Wasser für ein Grammatom Molybdän und ein mittleres Verhältnis von $(NH_4)_2O : MoO_3 = 0,4276 : 1$. Das gefundene Base-Säure-Verhältnis läßt sich mit dem ermittelten Wasser-Molybdän-Verhältnis in Beziehung setzen, wenn man folgende Gleichung annimmt:

$$7\ MoO_2(OR)_2 + 10\ H_2O + 6\ NH_3 \longrightarrow (NH_4)_6Mo_7O_{24} + 14\ ROH$$

Bei dieser Formulierung kann außer acht gelassen werden, daß der eingesetzte Molybdän(VI)-säureester polymer ist und Ammoniak gebunden enthält.

Es besteht somit sehr gute Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den nach vorstehender Reaktionsgleichung berechneten Werten für das sogenannte Ammoniumparamolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_2$ mit den Molverhältnissen $(NH_4)_2O : MoO_3 = 0,429 : 1$ und H_2O : Mo 1,4286 : 1.

Im folgenden soll festgestellt werden, ob die gewonnene Verbindung organisches Lösungsmittel gebunden enthält. Da man sich jedes Salz einer Isopolysäure aus basischem Oxid + saurem Oxid + Wasser zusammengesetzt denken kann, deren Summe 100% ergeben muß, läßt sich nach vorausgegangener Einwaage aus den ermittel-

ten Analysenresultaten die von der Verbindung aufgenommene Menge Lösungsmittel bestimmen. Da das isolierte Paramolybdat entsprechend den Analysenwerten kristallwasserfrei ist und kein Konstitutionswasser besitzt, muß hier die Summe der Oxide 100% betragen, wenn das Salz frei von organischen Lösungsmitteln ist, während im Falle einer Lösungsmittelaufnahme die Summe kleiner als 100 ist.

Aus den in der Tabelle VIII aufgeführten Analysenwerten geht hervor, daß das Hydrolyseprodukt noch durchschnittlich 10,80% organisches Lösungsmittel (Äthanol, Äther) enthält.

NH_4%	$(NH_4)_2O$%	Mo%	MoO_3%	$(NH_4)_2O + MoO_3$	Diff.%	$\frac{(NH_4)_2O}{MoO_3}$
8,308	12,00	51,50	77,36	89,36	10,64	0,431
8,308	12,00	51,41	77,13	89,13	10,87	0,430
8,317	12,01	51,44	77,17	89,18	10,82	0,430
8,306	11,96	51,49	77,25	89,21	10,79	0,429
8,253	11,91	51,52	77,30	89,21	10,79	0,426
8,240	11,90	51,55	77,34	89,24	10,76	0,425

Tabelle VIII

Bemerkenswert ist, daß trotz Aufnahme von organischem Lösungsmittel die Analysenergebnisse sehr gut reproduzierbar sind, was zu der Vermutung Anlaß gibt, daß das Lösungsmittel von der Substanz nicht durch reine Adsorption festgehalten wird, sondern offenbar an die Stelle von Kristallwasser getreten ist.

Versuche, durch Anwendung schärferer Trocknungsbedingungen

(evakuierter Exsikkator; 60° warme, evakuierte Trockenpistole) die Verbindung lösungsmittelfrei zu erhalten, schlugen fehl, da die Substanz während der Trocknung Ammoniak verlor.

Wie die Untersuchungsergebnisse gezeigt haben, führt die Hydrolyse in Gegenwart eines großen Ammoniaküberschusses zum Paramolybdat, der ersten mit Sicherheit auch in wäßriger Lösung bei der Azidifikation 1,14 (entsprechend einem pH-Wert von ~5) erfaßbaren siebenkernigen Kondensationsstufe der Isopolymolybdationen. Es ist jedoch von viel größerem Interesse, Auskunft über die Zusammensetzung der bei höheren Azidifikationen vorliegenden Isopolymolybdationen zu erlangen, da in diesen Bereichen mehrere unterschiedlich kondensierte oder strukturell verschieden formulierte Teilchen diskutiert werden. Während in wäßriger Lösung durch Einstellen eines bestimmten höheren Säuregrades Existenzgebiete für saurere Teilchensorten hergestellt werden, können in organischen Lösungen analoge Verhältnisse durch Verwenden einer Base mit größerem pK-Wert erreicht werden, wie es eingangs (vgl. Seite 5) schon am Beispiel der Hydrolyse des Vanadin(V)-säure-tert.-butylesters in Gegenwart von Ammoniak und Acridin erläutert wurde.

Von der Möglichkeit, bei der Hydrolyse eine Anhydrobase mit größerem pK-Wert zu verwenden (z.B. Urotropin), konnte hier kein Gebrauch gemacht werden, da der Molybdän(VI)-säureester Ammoniak gebunden enthält und sich somit immer ein Gemisch von Ammonium- und z.B. Urotropiniumpolymolybdaten bilden würde.

Der im Ester enthaltene Basengehalt (2/3 Moleküle NH_3 pro

Atom Mo) reicht zur quantitativen Ausfällung eines Hexaammonium-heptamolybdates nicht aus, gestattet aber ohne weiteren Basezusatz die Bildung der sich an das Paramolybdat anschließenden neuen Kondensationsstufe der Polymolybdate (Trimolybdat, Azidifikation 1,33), wie die nachstehend unter Berücksichtigung der vorzugsweise diskutierten Teilchen aufgestellten Gleichungen zeigen:

$$6\ MoO_2(OR)_2 + 4\ NH_3 + 8\ H_2O \longrightarrow (NH_4)_4Mo_6O_{20} + 12\ ROH$$

bzw.

$$6\ MoO_2(OR)_2 + 4\ NH_3 + 9\ H_2O \longrightarrow (NH_4)_4H_2Mo_6O_{21} + 12\ ROH$$

Für die darauffolgende Kondensationsstufe (Metamolybdat, Azidifikation 1,50) liegt die vom Ester angebotene Ammoniakkonzentration bereits im Überschuß vor, wie im folgenden am Beispiel der Bildung des Oktamolybdates zu sehen ist:

$$8\ MoO_2(OR)_2 + 4\ NH_3 + 10\ H_2O \longrightarrow (NH_4)_4Mo_8O_{26} + 16\ ROH$$

Aufgrund dieser Überlegungen und unter Berücksichtigung, daß der pK-Wert schwacher Basen stark konzentrationsabhängig ist, und somit eine geringe Ammoniakkonzentration die Bildung saurerer Isopolymolybdate begünstigen sollte, wurde im folgenden eine Reagenzlösung aus 20 g Molybdän(VI)-säurediäthylester-Ammoniakat in 300 ml absolutem Äthanol ohne weiteren Ammoniakzusatz zur Hydrolyse verwendet. Diese Hydrolyseversuche, deren Ergebnisse in Tabelle IX aufgeführt sind, wurden unter Verwen-

dung zweier verschiedener Fällungslösungen (5 ml Lsg.I mit 17,26 mg H_2O und 5 ml Lsg.II mit 15,39 mg H_2O) durchgeführt.

Lösung	Mo	Mole H_2O / g-Atom Mo	NH_4	$(NH_4)_2O$ / MoO_3
	mg		mg	
I	51,64	1,782		
"	53,81	1,710		
"	51,16	1,751		
"	51,54	1,757		
II	47,00	1,745		
"	47,04	1,744		
"	47,36	1,732		
"	44,89	1,828		
"	45,82	1,791	7,45	0,432
"	47,24	1,737	7,78	0,438
"	44,66	1,819	7,14	0,421
"	47,56	1,726	7,37	0,421

Tabelle IX

Dem ermittelten Base-Säure-Verhältnis zufolge muß es sich bei der hier ausgefällten Verbindung ebenfalls um ein Hexaammonium-heptamolybdat handeln, dessen theoretisches Base-Säure-Verhältnis 0,4286 : 1 beträgt. Der gefundene Wasserverbrauch steht hiermit jedoch nicht im Einklang. Diese Diskrepanz kann dadurch erklärt werden, daß die bei der Hydrolyse vorliegende Basenmenge nicht ausreicht, um den gesamten durch den zugesetzten wäßrigen Äther verseiften Ester als $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ auszufällen.

Zur Bildung des Ammoniumparamolybdates werden pro Formelumsatz 6 Ammoniakmoleküle verbraucht, während nur 4,7 vom Ester-Ammoniakat geliefert werden. Ein Teil des hydrolysierten Esters wird folglich - möglicherweise als saurer Halbester - in Lösung bleiben, was durch den hohen Wasserwert seinen Ausdruck findet. Ein Vergleich der Molybdänauswaage in Gegenwart eines großen Ammoniaküberschusses (vgl. Tabelle VII) und der bei Basenunterschuß (vgl. Tabelle IX, Lsg.I) zeigt, daß ca. 20% des Hydrolyseproduktes nicht ausgefällt wurden, was mit dem ebenfalls ca. 20% betragenden Ammoniakunterschuß gut übereinstimmt. Der Beweis für diese Annahme konnte dadurch erbracht werden, daß unter Beibehaltung aller Reaktionsbedingungen den einzelnen Versuchsansätzen steigende Ammoniakmengen in Form einer ammoniakalischen Ätherlösung zugesetzt wurden, was zu einem für die vollständige Fällung des Molybdäns als Hexaammonium-heptamolybdat zu fordernden Wasserverbrauch führte (Tabelle X).

Nr.	$\frac{NH_3}{Mo}$	$\frac{\text{Mole } H_2O}{\text{g-Atom Mo}}$	$\frac{(NH_4)_2O}{MoO_3}$
1a	1,33	1,450	0,426
1b	1,33	1,449	0,430
2a	2,00	1,441	0,425
2b	2,00	1,431	0,430
3a	2,66	1,434	0,431
3b	2,66	1,429	0,430

Tabelle X

Der Zusatz der ammoniakalischen Ätherlösung, deren Gehalt mit n/10 Schwefelsäure gegen Methylrot bestimmt wurde, erfolgte aus einer mit einem Trockenrohr (Magnesiumperchlorat) versehenen Bürette.

Die Analysenwerte lassen deutlich erkennen, daß bereits bei dreifacher Ammoniakkonzentration (Nr. 3a und 3b) eine quantitative Ausfällung des gebildeten Paramolybdates erfolgt. Der bemerkenswert geringe Ammoniaküberschuß, der schon zur vollständigen Ausfällung der Verbindung führte, deutet auf einen umfangreichen Existenzbereich des Paramolybdates, der in organischer Lösung noch ausgeprägter zu sein scheint als in wäßriger Lösung.

D. Hydrolyse in Gegenwart eines Gemisches von Ammoniak und Ammoniumchlorid

Da die Hydrolyse des Molybdän(VI)-säurediäthylesters in Gegenwart sehr geringer Ammoniakmengen nicht zur Bildung saurerer Ammoniummolybdate geführt hat, sollen im folgenden die Versuche unter Zusatz einer mit Ammoniumchlorid gesättigten äthanolischen Lösung durchgeführt werden. Hierbei wird erwartet, daß sich aufgrund des Einflusses des Ammoniumchlorids im Reaktionsgemisch ein Medium geringerer Basizität einstellt. Es muß auch berücksichtigt werden, daß durch die Gegenwart des von dem Molybdän(VI)-säurediäthylester-Ammoniakat eingebrachten Ammoniaks ein Puffergemisch vorliegt, das die Azidität des Reaktionsmediums herabsetzt.

Bei der Darstellung der Salze wurde wie beschrieben verfahren, jedoch zusätzlich 2 ml mit Ammoniumchlorid gesättigtes Äthanol zugegeben. Da die auf diese Weise hergestellten Hydrolyseprodukte ebenfalls eine merkliche Löslichkeit in Äthanol besitzen, mußte zur Bestimmung des Wasserverbrauches, die eine quantitative Fällung des Salzes erfordert, Äther zugesetzt werden, was zur Folge hatte, daß mit dem Salz gleichzeitig Ammoniumchlorid ausgefällt wurde. Zur Ermittlung des Ammoniumgehaltes des isolierten Molybdates wurde der Chloridgehalt in den Filtraten der Molybdän- und Ammoniumfällung mit n/10 Silbernitratlösung potentiometrisch bestimmt und der zu der gefundenen Chloridmenge gehörende Ammoniumwert von der gravimetrisch ermittelten Gesamtammoniummenge abgezogen.

1. Analysenergebnisse

Tabelle XI zeigt die Analysenresultate der auf diese Weise erhaltenen Hydrolyseprodukte, wobei es sich bei den angegebenen

Nr.	Menge Äther	Wassergehalt	Mo	NH_4	$\frac{(NH_4)_2O}{MoO_3}$	$\frac{\text{Mole } H_2O}{\text{g-Atom Mo}}$
	ml	mg	mg	mg		
1	5	15,394	54,91			1,494
2	5	15,394	54,93			1,494
3	5	15,394	54,46			1,507
4	5	15,394	54,95	7,110	0,3458	1,497
5	5	15,394	54,61	6,924	0,3372	1,502
6	5	15,394	54,13	7,027	0,3401	1,516

Tabelle XI

Ammoniummengen bereits um die korrigierten Werte handelt.

Zur Prüfung der Genauigkeit des angegebenen Base-Säure-Verhältnisses, dessen Bestimmung sich durch die Berücksichtigung des gleichzeitig ausgefallenen Ammoniumchlorids als umständlich erwies, wurde im folgenden versucht, unter weitgehend analogen Bedingungen ein Produkt zu erhalten, das von vornherein kein Ammoniumchlorid enthält. Dies wurde durch die Verwendung einer äthanolischen anstatt der ätherischen Fällungslösung, sowie durch mehrmaliges Waschen der Hydrolyseprodukte mit Äthanol erreicht. Selbstverständlich ließen die so erhaltenen Werte infolge einer teilweisen Auflösung des Polymolybdates keine Rückschlüsse auf den Wasserverbrauch zu.

Im einzelnen wurde so verfahren, daß nach Zusatz von 2 ml des mit Ammoniumchlorid gesättigten Äthanols zu der Reagenzlösung die Hydrolyse mittels wäßrigen Äthanols durchgeführt wurde. Der abfiltrierte Niederschlag wurde anschließend dreimal unter Rühren mit wasserfreiem Äthanol gewaschen. Die eingesetzten Reagenzmengen wurden so groß gewählt, daß trotz des durch das Waschen eingetretenen Substanzverlustes für die Analyse der Verbindung eine noch ausreichende Menge vorlag.

In Tabelle XII sind die Analysenwerte der nach dieser Darstellungsmethode gebildeten Salze aufgeführt.

Aus der Übereinstimmung der in Tabelle XI und XII mitgeteilten Base-Säure-Verhältnisse ist ersichtlich, daß zur Ermittlung des Base-Säure-Verhältnisses des ausgefällten Polymolybdates auch die in Tabelle XI aufgeführten Werte herangezogen werden können. Das hat den Vorteil, daß das Base-Säure-Ver-

hältnis und der Wasserverbrauch aus demselben Versuchsansatz bestimmt werden konnten.

Menge Äthanol	Wasser-gehalt	Mo	NH_4	$\frac{(NH_4)_2O}{MoO_3}$
ml	mg	mg	mg	
5	16,01	33,84	4,85	0,3364
5	16,01	35,78	4,53	0,3377
5	16,01	34,44	4,37	0,3365
6	19,21	43,16	5,47	0,3372
6	19,21	45,93	5,87	0,3398
6	19,21	47,94	6,05	0,3354

Tabelle XII

Aus den aufgeführten Analysenwerten (Tabelle XI und XII) ergibt sich für das dargestellte Salz ein durchschnittlicher Wasserverbrauch von 1,502 Molen Wasser pro Grammatom Molybdän und ein mittleres Verhältnis von $(NH_4)_2O : MoO_3 = 0,3384 : 1$.

Unter Zugrundelegung der beiden gefundenen Verhältnisse muß die folgende Reaktionsgleichung angenommen werden:

$$6\ MoO_2(OR)_2 + 4\ NH_3 + 9\ H_2O \longrightarrow (NH_4)_4H_2Mo_6O_{21} + 12\ ROH$$

Hieraus ist zu ersehen, daß zwischen den gefundenen und den aus dieser Gleichung für ein Tetraammonium-dihydrogenhexamolybdat, $(NH_4)_4H_2Mo_6O_{21}$, berechneten Werten gute Übereinstimmung besteht $\left[(NH_4)_2O/MoO_3 = 0,33\bar{3},\ \text{Mole } H_2O/\text{g-Atom Mo} = 1,50\right]$.

Um darüber Auskunft zu erlangen, ob in Analogie zur wäßrigen Lösung das NH_3-NH_4Cl-Gemisch tatsächlich, wie angenommen, auch in dem vorliegenden organischen Reaktionsmedium wie ein Puffer wirkt, wurden zu mehreren Versuchsansätzen 0,2 ml einer äthanolischen HCl-Lösung zugesetzt. Die Analysenergebnisse der in Gegenwart eines großen Ätherüberschusses ausgefällten Hydrolyseprodukte sind in der Tabelle XIII angegeben, wobei die Bestimmung des Ammoniumgehaltes nach der auf Seite 53 beschriebenen Differenzmethode erfolgte.

Nr.	Menge Äther	Wasser-gehalt	Mo	NH_4	$\frac{(NH_4)_2O}{MoO_3}$	$\frac{\text{Mole } H_2O}{\text{g-Atom Mo}}$
	ml	mg	mg	mg		
1	6	18,473	63,27	8,026	0,3374	1,521
2	6	18,473	63,44	7,814	0,3274	1,517
3	6	18,473	64,47	8,385	0,3409	1,527
4	6	18,473	64,15	8,330	0,3447	1,507
5	7	21,552	74,30	9,394	0,3365	1,511
6	7	21,552	73,87	9,468	0,3410	1,520

Tabelle XIII

Da der HCl-Zusatz keine Veränderung in der Zusammensetzung des Salzes zur Folge hatte, kann geschlossen werden, daß dem NH_3-NH_4Cl-Gemisch in äthanolischer genauso wie in wäßriger Lösung die Wirkung eines Puffergemisches zukommt. Ferner läßt sich folgern, daß der Existenzbereich des $(NH_4)_4H_2Mo_6O_{21}$ nicht sehr klein sein kann.

E. Diskussion der Ergebnisse

Bei der durch Zusatz geringer Wassermengen durchgeführten Hydrolyse des Molybdän(VI)-säurediäthylester-Ammoniakates in dem verwendeten Reaktionsmedium zeigte es sich, daß die durch Salzbildung fixierten Isopolymolybdationen bezüglich ihres Base-Säure-Verhältnisses den bisher im wäßrigen Medium beobachteten entsprechen. Unterschiedlich zu den aus wäßriger Lösung auskristallisierenden Salzen waren die durch Esterhydrolyse erhaltenen kristallwasserfrei, was die auf Erfahrung beruhende Tatsache bestätigt, daß die durch Alkoxidhydrolyse dargestellten Salze immer ohne Kristallwasser anfallen. Von besonderem Interesse ist die zum erstenmal in Gegenwart eines Puffergemisches durchgeführte Esterhydrolyse, die zeigt, daß dieses Puffergemisch im organischen Lösungsmittel genauso wie in wäßriger Lösung wirkt, da die Zugabe von äthanolischer HCl-Lösung zu dem NH_3-NH_4Cl-Gemisch ohne Einfluß auf die Zusammensetzung der isolierten Verbindung war. Während die Basizität des Reaktionsmediums bisher im allgemeinen durch den Einsatz einer schwächeren Base erniedrigt wurde, konnte jetzt derselbe Effekt durch Verwendung eines geeigneten Puffergemisches erzielt werden. Dadurch ließ sich der Anwendungsbereich der Alkoxidhydrolyse wesentlich erweitern.

Die Analysenergebnisse des durch die Hydrolyse in Gegenwart von Ammoniak gewonnenen Ammoniummolybdates mit den Verhältnissen $(NH_4)_2O/MoO_3$ = 2,99 : 7 und Mole H_2O/g-Atom Mo = 9,99 : 7 zeigen, daß die isolierte Verbindung als Hexaammonium-heptamolybdat,

$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, formuliert werden muß. Es kann mit Sicherheit angenommen werden, daß diese Mindestformulierung mit dem in Lösung vorliegenden Kondensationsgrad übereinstimmt, da die Existenz von Heptamolybdationen in wäßriger Lösung durch eine Vielzahl physikalischer und physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden festgestellt wurde. Polymolybdate mit Kondensationsgraden, die ein ganzzahliges Vielfaches von 7 darstellen, wurden dagegen bisher nicht beobachtet.

Lange Zeit wurden für das Paramolybdat die beiden Verhältnisse $5(NH_4)_2O/12MoO_3$ und $3(NH_4)_2O/7MoO_3$ diskutiert. Hier konnte noch einmal in Übereinstimmung mit den Untersuchungsergebnissen von J.Byé[2], I.Lindqvist[1], G.Leuschke[4] und K.Wegener[5] der Beweis erbracht werden,daß das Paramolybdat siebenkernig ist und durch das letztgenannte Base-Säure-Verhältnis beschrieben werden muß. Während diese Autoren jedoch keine exakten Aussagen über den Konstitutionswassergehalt treffen konnten, kann nun zusätzlich durch Messen des Wasserverbrauches die Reaktionsgleichung aufgestellt werden,die die genaue Formel der Verbindung angibt:

$$7\ MoO_2(OR)_2 + 10\ H_2O + 6\ NH_3 \longrightarrow (NH_4)_6Mo_7O_{24} + 14\ ROH$$

Die Tatsache, daß auch aus äthanolischen Lösungen geringer Ammoniakkonzentration Ammonium-heptamolybdat ausgefällt wurde, läßt auf einen umfangreichen Existenzbereich für das Heptamolybdat schließen.

Hiermit dürfte auch erstmalig die Darstellung eines kristallwasserfreien Ammoniumparamolybdates gelungen sein, denn

thermische Entwässerungsversuche an aus wäßrigen Lösungen auskristallisierten Salzen führten bisher zu keinem eindeutigen Ergebnis, da vor Abgabe der letzten Kristallwassermoleküle die Verbindung Ammoniak verlor und unter Reduktion des sechswertigen Molybdäns Sauerstoff abgab. Da das durch Alkoxidhydrolyse dargestellte Ammoniumheptamolybdat röntgenamorph ist, läßt sich ein kristallographischer Vergleich mit der aus Wasser erhältlichen Verbindung nicht durchführen.

Die Hydrolyse in Gegenwart eines NH_3-NH_4Cl-Gemisches führte zu einem Salz mit der Mindestformulierung $(NH_4)_4H_2Mo_6O_{21}$. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann angenommen werden, daß die angegebene Formel der Verbindung den Kondensationsgrad wiedergibt, der dem Anion auch in Lösung zukommt, da der Ammoniumchloridzusatz in dem Reaktionsmedium nur eine geringe Abnahme der Basizität bewirken kann, und man folglich erwarten muß, daß sich ein Teilchen der an das Paramolybdat anschließenden neuen Kondensationsstufe bildet. Auf die Existenz sechsfach aggregierter Isopolymolybdationen in Lösungen mit Azidifikationen $>1{,}14$ (Paramolybdationen liegen bevorzugt bei der Azidifikation 1,14 vor) wurde schon aufgrund konduktometrischer und potentiometrischer Titrationsergebnisse sowie aus dem Verhalten von Molybdatlösungen bei der Komplexbildung mit Orthotellursäure und mit Aluminiumionen geschlossen[6) 10) 24)].

Wenn auch aus den Ergebnissen einiger physikalisch-chemischer Untersuchungen in stärker sauren Molybdatlösungen und aus der Tatsache, daß Isopolymolybdate 1:12-Komplexe mit Methyl-

rot bilden, (die Komplexbildung setzt erst bei einer Azidifikation ≧ 1,50 ein) hervorgeht, daß auch zwölffach aggregierte Polymolybdate existieren, so ist es doch äußerst unwahrscheinlich, daß in dem eingesetzten Puffergemisch schon mit dem Auftreten dodekamerer Teilchen gerechnet werden muß.

Unstimmigkeiten bestehen noch über die Struktur des vorliegenden Hexamolybdates. J.Byé[12] faßt das Polyion als $Mo_6O_{20}^{4-}$ auf, während R.H.Saxena und G.P.Saxena[9] aus ihren Untersuchungsergebnissen schlossen, daß das Teilchen als $H_2Mo_6O_{21}^{4-}$ vorliegt. G.Jander, K.F.Jahr und W.Heukeshoven[8] formulieren das Polyion im Bewußtsein, daß ihre in wäßriger Lösung durchgeführten Messungen keine Rückschlüsse auf den Konstitutionswassergehalt des Teilchens zulassen, als $[H_2Mo_6O_{21}\cdot aq]^{4-}$. Eine Entscheidung zwischen den diskutierten Teilchen, deren Salze das gleiche Base-Säure-Verhältnis aufweisen, konnte eindeutig durch den gemessenen Wasserverbrauch zugunsten des $H_2Mo_6O_{21}^{4-}$ getroffen werden. Wie die folgenden Hydrolysegleichungen zeigen, werden zur Bildung des $(NH_4)_4Mo_6O_{20}$ 8 Mole Wasser pro 6 Atome Molybdän (bzw. 1,33 Mole H_2O/1 g-Atom Mo) und für $(NH_4)_4H_2Mo_6O_{21}$ 9 Mole Wasser pro 6 Atome Molybdän (bzw. 1,50 Mole H_2O/1 g-Atom Mo) verbraucht:

$$6\ MoO_2(OR)_2 + 8\ H_2O + 4\ NH_3 \longrightarrow (NH_4)_4Mo_6O_{20} + 12\ ROH$$

$$6\ MoO_2(OR)_2 + 9\ H_2O + 4\ NH_3 \longrightarrow (NH_4)_4H_2Mo_6O_{21} + 12\ ROH$$

Mit dem gefundenen Wasserverbrauch von durchschnittlich 9,02

Molen Wasser pro 6 Atome Molybdän (bzw. 1,502 Mole H_2O/1 g-Atom Mo) [vgl. Seite 53 und 56] ist das Vorliegen des Anions $H_2Mo_6O_{21}^{4-}$ als gesichert anzusehen.

Das Auffinden der Verbindung $(NH_4)_4H_2Mo_6O_{21}$ erlaubt die Feststellung, daß dem sogenannten "Trimolybdat" in Lösung ein eigenständiges Ion entspricht, was im Widerspruch zu der Ansicht von I.Lindqvist[7] steht. Aus dem röntgenstrukturanalytischen Befund, daß das Paramolybdat nur aus Oktaedern aufgebaut ist, folgert I.Lindqvist, daß die durch Erhöhung der $[H^+]$ folgenden unterschiedlich hoch aggregierten Isopolymolybdate aus energetischen Gründen ebenfalls nur aus Oktaedern aufgebaut sein können. Die aus solchen Lösungen auskristallisierten Salze sind nach seiner Ansicht durch gemeinsamen Einbau von Hepta- und von den von ihm im Azidifikationsbereich 1,50 angenommenen Oktamolybdationen in dasselbe Kristallgitter entstanden, so daß in der resultierenden Elementarzelle beide Polyanionen enthalten sein sollen:

$$Me^{I}_6Mo_7O_{24} + Me^{I}_4Mo_8O_{26} \longrightarrow 5\ Me^{I}_2Mo_3O_{10}$$

Im Falle des Teilchen $H_2Mo_6O_{21}^{4-}$ muß jedoch ein gemischter Aufbau aus Oktaedern und Tetraedern angenommen werden, da es sich aus Oktaedern allein nicht konstruieren läßt, wenn man voraussetzt, daß es ringförmig aufgebaut ist, was aus Komplexbildungsreaktionen dieses Anions geschlossen werden muß (vgl. Seite 57).

Die Bildung eines $H_2Mo_6O_{21}^{4-}$ scheint allerdings den Erfahrungen, die bei den Untersuchungen anderer I s o p o l y -

s ä u r e - Systeme (z.B. der Elemente Cr, W, V, Nb, Ta) gewonnen wurden, zu widersprechen, nachdem sichergestellt wurde, daß in einem weniger sauren Reaktionsmedium das $Mo_7O_{24}^{6-}$ gebildet wird; denn in der Regel nimmt die Koordinationszahl (Ko.Z.) des Zentralatoms eines zur Isopolysäurebildung befähigten Anions bei Erhöhung der $[H^+]$ zu, z.B. bei der Kondensation monomerer Wolframat-, Niobat- und Tantalationen (Ko.Z.: 4→6). Ferner kann das Sauerstoff-Zentralatom-Verhältnis mit wachsender $[H^+]$ nicht zunehmen, wenn der energieliefernde Vorgang für die Bildung kondensierter Isopolyionen in der durch die Wasserstoffionen verursachten Wasserabspaltung gesehen wird. Weiterhin beobachtet man an diesen Systemen, daß der Kondensationsgrad eines Isopolyanions mit steigender $[H^+]$ zunimmt. Die Verhältnisse bei den Isopolymolybdationen unter Zugrundelegung der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse und unter Verwendung des von I.Lindqvist aufgrund röntgenstrukturanalytischer Untersuchungen für den Azidifikationsbereich des Metamolybdations gefundenen $Mo_8O_{26}^{4-}$ zeigt die Tabelle XIV.

Isopolyanion		Kondensationsgrad	Ko.Z.	$\frac{O}{Mo}$
Orthomolybdat	MoO_4^{2-}	1	4	4,00
"Paramolybdat"	$Mo_7O_{24}^{6-}$	7	6	3,43
"Trimolybdat"	$H_2Mo_6O_{21}^{4-}$	6	4u.6[x]	3,50
"Metamolybdat"	$Mo_8O_{26}^{4-}$	8	6	3,25

$[H^+]$ ↓

Tabelle XIV

---

[x] wahrscheinlichste Koordinationszahl

Hierbei fällt sofort auf, daß alle bisher beobachteten und teilweise thermodynamisch bedingten Gesetzmäßigkeiten nur ihre Gültigkeit haben, wenn dem Paramolybdat eine Sonderstellung eingeräumt wird.

Bei der Azidifikation 1,0 wird ein Polymerisationsgleichgewicht zwischen dem einfach protonierten Orthomolybdation, $HMoO_4^-$, und einem ringförmig aufgebauten Ion, $[(HMoO_4)_6]^{6-}$, angenommen. Für das Vorliegen eines solchen hexameren Teilchens spricht die Existenz einer 6-Molybdato-1-tellursäure, die von A.Rosenheim[23] durch Zugabe von Orthotellursäure zu einer Molybdatlösung der Azidifikation 1,0 erhalten wurde. Neuere konduktometrische und salzkryoskopische Titrationen[24)5)] von Molybdatlösungen mit Orthotellursäure, bei denen Tellur-Molybdän-Komplexe im Verhältnis Te:Mo = 1:6 und 1:12 gefunden wurden, bestätigen diesen Befund. Diese Komplexe dürften durch den Einbau der Tellursäure in den von dem Anion $[(HMoO_4)_6]^{6-}$ gebildeten Ring bzw. durch Einlagerung der Tellursäure zwischen zwei der ringförmigen Teilchen zustande kommen; offensichtlich sind diese Komplexbildungsvorgänge mit einem Energiegewinn verbunden.

Es liegt nun nahe, aus diesen Befunden den Schluß zu ziehen, daß die Bildung des Heptamolybdates auf dem gleichen Wege zustande kommt: Durch Erhöhung des Säuregrades der Lösung wird das primär entstandene ringförmige hexamere Teilchen unbeständig und stabilisiert sich durch E i n l a g e r u n g eines $HMoO_4^-$. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß das Heptamolybdation nach Röntgenstrukturbestimmungen von I.Lindqvist[1)] im Kristall eine dem 6-Molybdato-1-telluration sehr ähnliche Struktur hat. Sollte es sich bei dem Heptamolybdat tatsächlich um kein echtes

Isopolyanion, sondern um eine durch Komplexbildung stabilisierte Verbindung von Heteropolysäurecharakter handeln, hätten die in dem Verhalten der Polymolybdate diskutierten Unregelmäßigkeiten eine einfache Erklärung gefunden. Dieser Deutung zufolge läßt sich der Aufbau aller bisher aufgefundenen Isopolymolybdationen verstehen, insbesondere erscheint das Auftreten eines $H_2Mo_6O_{21}^{4-}$, dessen Existenz durch die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse als gesichert gelten kann, nicht mehr problematisch.

Selbstverständlich können diese Schlußfolgerungen noch nicht als völlig gesichert gelten, solange die Struktur des hexameren Teilchens und der Reaktionsmechanismus dieser Verbindung mit Orthotellursäure und anderen Komplexbildnern nicht gänzlich aufgeklärt sind. Es kann jedoch angenommen werden, daß das unterschiedliche Verhalten der Isopolymolybdate anderen Polysäuresystemen gegenüber nur scheinbar ist und daß die Anomalie auf der besonderen Struktur des Heptamolybdates beruht.

VI. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe der von K.F.Jahr und J.Fuchs entwickelten Methode der Metallalkoxidhydrolyse Isopolymolybdate dargestellt und ihr Konstitutionswassergehalt bestimmt. Zur Durchführung dieser Hydrolyseversuche wurde erstmalig ein in organischen Lösungsmitteln löslicher Molybdän(VI)-säurediester hergestellt. Hierzu wurde in Anlehnung an ein Ver-

fahren von D.C.Bradley für die Darstellung von Metallsäureestern in Benzol suspendiertes Molybdän(VI)-oxiddichlorid mit Äthanol umgesetzt und die Lösung anschließend mit Ammoniakgas gesättigt. Das unter diesen Bedingungen in Benzol unlösliche Reaktionsprodukt wurde von dem gleichzeitig ausgefallenen Ammoniumchlorid durch Extraktion mit trockenem Benzol bei 75° abgetrennt.

Aus den Analysenergebnissen und dem nach der Methode der isothermen Destillation in Äthanol ermittelten Molekulargewicht (M = 671±10) wird geschlossen, daß ein polymerer - und zwar vornehmlich trimerer - durch Ammoniak koordinativ abgesättigter Molybdän(VI)-säurediäthylester (I) vorliegt:

I

Der in Gegenwart von Ammoniak aus dem intermediär auftretenden Chloromolybdän(VI)-säureester gebildete monomere Molybdänsäurediäthylester polymerisiert aufgrund des Bestrebens des Mo(VI), die Koordinationszahl 6 zu betätigen, nach einem Kettenmechanismus. Ein Kettenabbruch erfolgt in diesem Fall durch die Ausfällung der bei zunehmender Polymerisation nicht mehr in Benzol löslichen Produkte, wobei bei geringen Löslichkeitsunterschieden mit dem Auftreten eines Gemisches gerechnet werden

muß. Die freien Koordinationsstellen werden jeweils durch Ammoniakmoleküle abgesättigt.

Die geringen Abweichungen der gefundenen Analysenwerte von den für I berechneten Werten lassen sich durch die Annahme erklären, daß das Reaktionsprodukt Anteile von dimeren und tetrameren Molybdän(VI)-säurediäthylester-Ammoniakaten enthält, die nach dem gleichen Reaktionsschema entstanden sind.

Bei der durch Zusatz geringer Wassermengen durchgeführten Hydrolyse des Molybdän(VI)-säurediäthylester-Ammoniakates in Gegenwart von Ammoniak im organischen Medium zeigte es sich, daß die durch Salzbildung fixierten Isopolymolybdationen den bisher im wäßrigen Medium beobachteten entsprechen. Zum Unterschied der aus wäßriger Lösung auskristallisierten Salze waren die durch Esterhydrolyse erhaltenen kristallwasserfrei, was die auf Erfahrung beruhende Tatsache bestätigt, daß die durch Alkoxidhydrolyse dargestellten Salze immer ohne Kristallwasser anfallen. Von besonderem Interesse ist die zum erstenmal in Gegenwart eines Puffergemisches durchgeführte Esterhydrolyse, deren Ergebnis darauf schließen läßt, daß die Polymolybdatbildung in geeigneten organischen Lösungsmitteln in gleicher Weise erfolgt wie in wäßriger Lösung, und daß das Base-Säure-Verhältnis des ausfallenden Salzes durch Pufferung beeinflußt werden kann.

Die Hydrolyse des Molybdän(VI)-säurediäthylester-Ammoniakates in Gegenwart von Ammoniak wechselnder Konzentration führte

zu einem Ammoniumparamolybdat der Zusammensetzung $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, dem, ähnlich wie im wäßrigen Medium, auch im organischen Lösungsmittel ein umfangreicher Existenzbereich ($[H^+]$, $[NH_3]$) zugeschrieben werden muß.

Die Analysenergebnisse des durch Hydrolyse in Gegenwart des NH_3-NH_4Cl-Gemisches gewonnenen Ammoniummolybdates mit dem Verhältnis $(NH_4)_2O:MoO_3$ = 1.02:3 und einem Wasserverbrauch von 9,012 Molen Wasser pro 6 Atome Molybdän zeigen eindeutig, daß diese Verbindung als Tetraammonium-dihydrogenhexamolybdat, $(NH_4)_4H_2Mo_6O_{21}$, formuliert werden muß:

$$6\ MoO_2(OR)_2 + 9\ H_2O + 4\ NH_3 \longrightarrow (NH_4)_4H_2Mo_6O_{21} + 12\ ROH$$

Das Auffinden dieser Verbindung erlaubt die Feststellung, daß das "Trimolybdation", $H_2Mo_6O_{21}^{4-}$, in Lösung tatsächlich existiert.

Aus einer Gegenüberstellung der Gesetzmäßigkeiten der Isopolymolybdationen mit anderen Isopolysäuresystemen läßt sich folgern, daß dem Paramolybdation eine Sonderstellung zukommt, die auf seine strukturelle Zusammensetzung und auf die Art seiner Bildung in Lösung zurückgeführt wird: das heptamere Paramolybdation hat den Aufbau eines Heteropolysäureions. Mit Hilfe dieser Annahme läßt sich der Aufbau aller bisher aufgefundenen Isopolymolybdationen verstehen, insbesondere wird das Auftreten des "Trimolybdations" nunmehr verständlich.

VII. Tabellenanhang

Bei der Darstellung des $(NH_4)_4H_2Mo_6O_{21}$ wurde infolge des Ätherzusatzes gleichzeitig Ammoniumchlorid ausgefällt. Zur Ermittlung des Ammoniumgehaltes des isolierten Molybdates wurde der Chloridgehalt in den Filtraten der Molybdän- und Ammonium-Fällung mit n/10 Silbernitratlösung potentiometrisch bestimmt. Die zur Tabelle XI, Seite 53 gehörenden potentiometrischen Meßwerte sind in der Tabelle XV aufgeführt. Um festzustellen, ob durch die vorher verwendeten Reagenzien Chlorionen eingeschleppt wurden, wurde der Chloridgehalt der Filtrate der Molybdän- (Mo) und der Ammoniumbestimmung (N) gesondert ermittelt. Der zu der gefundenen Chloridmenge gehörende Ammoniumwert wurde anschließend von der gravimetrisch bestimmten Gesamtammoniummenge

Verbrauch n/10 $AgNO_3$-Lsg.	Potentialwerte					
ml	Skt.					
	Nr.4		Nr.5		Nr.6	
	N	Mo	N	Mo	N	Mo
0,2	3,239	3,219	3,210	3,205	3,215	3,175
0,3	3,180	3,162	3,185	3,174	3,205	3,130
0,4	3,142	3,125	3,160	3,134	3,185	3,092
0,5	3,096	3,075	3,122	3,063	3,150	3,020
0,6	3,031	3,020	3,075	3,005	3,081	2,975
0,7	2,962	2,940	3,005	2,945	2,997	2,910
0,8	2,835	2,820	2,922	2,855	2,915	2,801
0,9	2,588	2,540	2,778	2,700	2,771	2,642
1,0	1,806	1,678	1,990	2,192	2,242	2,028
1,1	1,551	1,422	1,638	1,579	1,631	1,551
1,2	1,422	1,302	1,457	1,398	1,448	1,387

Tabelle XV

abgezogen (vgl. Tabelle XVII).

Aus den Titrationsresultaten geht hervor, daß die eingesetzten Fällungsreagenzien praktisch chloridfrei waren. Zur weiteren Berechnung des Ammoniumgehaltes des $(NH_4)_4H_2Mo_6O_{21}$ wurde somit das arithmetische Mittel der beiden Titrationsergebnisse verwendet.

In der Tabelle XVI werden die potentiometrischen Meßwerte zur Tabelle XIII, Seite 56 wiedergegeben. Hier wurde der Chloridgehalt in den vereinigten Filtraten der Molybdän- und Ammoniumbestimmung ermittelt. Zur Berechnung des Ammoniumgehaltes des $(NH_4)_4H_2Mo_6O_{21}$ wurde der zu der gefundenen Chloridmenge gehörende Ammoniumwert von dem gravimetrisch bestimmten Gesamtammoniumgehalt abgezogen (vgl. Tabelle XVII).

Verbrauch n/10 $AgNO_3$-Lsg.	Potentialwerte					
ml	Skt.					
	Nr.1	Nr.2	Nr.3	Nr.4	Nr.5	Nr.6
4,0	2,564	2,800	2,691	2,288	2,674	2,300
4,1	2,489	2,738	2,575	2,239	2,605	2,245
4,2	2,379	2,668	2,421	2,176	2,514	2,180
4,3	2,132	2,574	1,945	2,067	2,388	2,074
4,4	1,664	2,440	1,564	1,847	2,143	1,845
4,5	1,451	2,200	1,385	1,555	1,706	1,553
4,6	1,343	1,720	1,301	1,408	1,468	1,413
4,7	1,270	1,489	1,258	1,312	1,347	1,326

Tabelle XVI

In der Tabelle XVII sind die gravimetrisch gefundene Gesamtammoniummenge und der aus den potentiometrischen Titrationen berechnete Ammoniumgehalt aufgeführt; die dritte Spalte der Tabelle enthält den durch Differenz dieser beiden Werte ermittelten Ammoniumgehalt des $(NH_4)_4H_2Mo_6O_{21}$.

Nr.	NH_4 (gesamt)	NH_4 (titriert)	NH_4 (isolierte Verb.)
	mg	mg	mg
Tabelle XI			
4	10,530	3,420	7,110
5	10,510	3,586	6,924
6	10,622	3,595	7,027
Tabelle XIII			
1	15,866	7,840	8,026
2	16,020	8,206	7,814
3	16,085	7,700	8,385
4	16,320	7,992	8,328
5	17,420	8,026	9,394
6	17,820	8,352	9,468

Tabelle XVII

VIII. Literaturverzeichnis

1) I.LINDQVIST, Nova Acta Regiae, Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, Vol.15, Nr.1 (1950)

2) J.BYÉ, Ann. Chim. 20 (1945) 463

3) I.LINDQVIST, Acta chem. Scand., 5 (1951) 568

4) G.LEUSCHKE, Dissertation, Freie Universität Berlin (1960)

5) K.WEGENER, Dissertation, Freie Universität Berlin (1964)

6) H.SCHROTH, Dissertation, Freie Universität Berlin (1964)

7) I.LINDQVIST, Acta chem. Scand., 4 (1950) 551
Ark Kemi 2 (1950) 325 und 349

8) G.JANDER, K.F.JAHR und W.HEUKESHOVEN, Z. anorg. allg. Chem. 194 (1930) 383

9) R.H.SAXENA und G.P.SAXENA, Z. physkl. Chem. 29 (1961) 181

10) M.DILLA, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1963)

11) K.F.JAHR und J.FUCHS, Chem. Ber. 96 (1963) Nr.9, 2457-2484

12) W.PÜTTBACH, Lieb. Ann. 201 (1880) 125

13) G.BALANESCU, Ann. Chim. anal. appl. (2) 12 (1930) 259

14) H.LUX, Praktikum der quantitativen Analyse, München, Verlag J.F.Bergmann (1950)

15) H.FUNK, E.EBERT und F.Modry, Z. für Chemie 1 (1961) 190

16) H.FUNK, persönl. Mittlg.

17) D.C.BRADLEY, Progress in Inorg. Chem. II, Seite 303 ff, Interscience Publishers, Inc., New York (1960)

18) H.FUNK und W.WEISS, Z. anorg. allg. Chem. 229 (1958) 327

19) M.KOHLER, Z. analyt. Chem. 9 (1953) 138

20) G.BARGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 37 (1904) 1754
J. chem. Soc. London 85 (1904) 286

20) K.RAST, Ber. dtsch. chem. Ges. 54 (1921) 1979

21) B.P.BLOCK, Inorg. Polymers, Academic Press, New York, London (1962) 447

22) K.F.JAHR und J.FUCHS, Z. für Naturforschung, 14b (1959) 470

23) A.ROSENHEIM, Z. Elektrochem. angew. physkl. Chem. 17 (1911) 695

24) G.WIESE, Dissertation, Freie Universität Berlin (1964)

Lebenslauf

Am 27. Januar 1932 wurde ich, Adolf Nebelung, Sohn des Malers und Graphikers Adolf Nebelung in Essen geboren. Ostern 1938 wurde ich in der Essener Dreilinden-Schule eingeschult. Von August 1943 bis 1945 besuchte ich die Helmholtz-Oberschule, anschließend von November 1945 bis zur Reifeprüfung im März 1953 das Neusprachliche Gymnasium in Essen-Werden.

Im Wintersemester 1953/54 wurde ich an der Kölner Universität immatrikuliert. Nach zwei Semestern setzte ich mein Studium an der Freien Universität Berlin fort, an der ich 1958 das Vordiplom und 1962 das Diplom bestand. Meine Diplomarbeit "Über die Hydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester mit wasserhaltigem Äthanol in Gegenwart von Anhydrobasen" fertigte ich im Institut für Anorganische Chemie unter der Leitung seines Direktors, Herrn Professor Dr. K.F.Jahr, an. Seit August 1962 arbeite ich, ebenfalls unter der Leitung von Herrn Professor Dr. K.F. Jahr, an der vorliegenden Dissertation.

Von Mai 1962 bis Oktober 1962 war ich als studentische Hilfskraft und anschließend als wissenschaftlicher Hilfsassistent am Anorganisch-Chemischen Institut angestellt. Im Februar 1963 wurde ich zum wissenschaftlichen Assistenten ernannt.

Meine akademischen Lehrer auf dem Gebiet der Mathematik, Physik, Mineralogie und Geologie waren die Herren Professoren Vetter, Lassen, Mehnert und Richter. Meine physikalisch-, organisch- und anorganisch-chemische Ausbildung erhielt ich bei den Herren Professoren Stranski, Plieth, Lautsch, Broser, Schenk und insbesondere bei Herrn Professor Jahr.